ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

65. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

FÜNFUNDSECHZIGSTER BAND

Mit 297 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1930

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 8. Oktober 1930.

Seite

F. Paschen, Das Sauerstoffspektrum O I. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. August 1930) 1

W. Heisenberg, Die Selbstenergie des Elektrons. (Eingegang. am 3. August 1930) 4

Johannes Picht, Zur Phasenanomalie bei einer Kugelwelle. (Mitteilung aus dem Institut der Einstein-Stiftung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1930) 14

V. Weisskopf und **E. Wigner,** Über die natürliche Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oszillators. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1930) 18

W. Meissner und **H. Franz,** Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. IX. Supraleitfähigkeit von Carbiden und Nitriden. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1930) 30

Otto Schnettler, Über die Beeinflussung der selektiven Reflexion der Quecksilberresonanzlinie durch Fremdgase. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1930) 55

Martin Ruhemann, Ein kleiner Apparat zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1930) 67

Ludwik Natanson, Die Änderungen der Intensitätsverteilung in einem Resonanzspektrum. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1930) 75

M. Didlaukis, Zur Einstein-Boseschen Statistik. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG in Berlin-Reinickendorf.) (Eingegangen am 16. August 1930) 84

M. Steenbeck, Ein Beitrag zum Verhalten kurzer Wechselstromlichtbogen während des Stromnulldurchganges. (Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckert-Werke A. G.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. August 1930) 88

W. S. Pforte, Zur Struktur der Ultrastrahlung. I. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1930) 92

P. N. Ghosh und **B. D. Chatterjee,** Eine Untersuchung der Hochfrequenzentladung. Teil II. CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1930) 102

W. Linnik, Der Interferenzversuch von Lloyd mit Röntgenstrahlen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1930) 107

Seite

G. D. Latyscheff und **A. I. Leipunsky**, Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Quecksilberatomen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1930) 111

H. Młodzianowska, Über die Ramanspektren einiger Isomere. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1930) 124

G. I. Pokrowski, Versuchsergebnisse über die Zerstreuung des Lichtes im Bereiche kleiner Winkel. Mit 4 Abbild. (Eingegangen am 2. August 1930) 130

G. I. Pokrowski, Ergänzung zur Arbeit: „Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration". Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1930) 133

Joh. Dejmek, Zur Berechnung der Plastizitätsgrenze vielkristalliner Haufwerke aus der v. Misesschen Plastizitätsbedingung für Einkristalle. (Eingegangen am 5. August 1930) 139

Berichtigung 144

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 16. Oktober 1930.

A. Meissner, Strukturbestimmung durch akustische Eigenschwingungen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1930) 145

A. Meissner, Was ist ein Isolator? (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1930) 158

H. Kopfermann und **R. Ladenburg**, Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. V. Teil: Negative Dispersion in angeregtem Neon. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1930) . . . 167

R. Ladenburg und **S. Levy**, Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. VI. Teil: Kontrollversuche für den Nachweis der negativen Dispersion. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1930) 189

R. Ladenburg und **G. Wolfsohn**, Zwei Bemerkungen zur Dispersion des Hg-Dampfes. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 16. September 1930) 207

Egil A. Hylleraas, Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H^-, He, Li^+, Be^{++} usw. (Eingegangen am 1. September 1930) 209

Alexander A. Rusterholz, Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Kupfer und Silber. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1930) . . 226

Günther Mönch, Vergleich zweier Verfahren zur Bestimmung von Kontaktspannungen zwischen Metallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1930) 233

Georg Rumer, Zur Wellentheorie des Lichtquants. (Eingegangen am 21. August 1930) 244

Seite

H. Mark und **G. v. Susich**, Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. III. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1930) . . 253

Nikolaus Embirikos, Über den Ramaneffekt bei kristallisierten und gelösten Sulfaten und Carbonaten. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 24. August 1930) 266

N. v. Raschevsky, Sind Resonanzerscheinungen bei physikalisch-chemischen Periodizitäten möglich? (Eingegangen am 9. August 1930) 270

K. Nikolsky, Bemerkung über quantenmechanische Matrixgeometrie. (Eingegangen am 21. August 1930) 273

V. S. Vrkljan, Beitrag zu der Liouvilleschen und der Stäckelschen Integration mechanischer Probleme. (Eingegangen am 23. August 1930) . . 280

G. Wataghin, Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie. (Eingegangen am 25. August 1930) 285

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 22. Oktober 1930.

Clemens Schaefer, Frank Matossi und **Hubert Aderhold**, Untersuchungen über den Ramaneffekt an Kristallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1930) 289

Cl. Schaefer, F. Matossi und **H. Aderhold**, Die Polarisation der Ramanstrahlung in Kristallen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1930) 319

Johannes Jaumann, Der Verlauf der Kraftlinien in Punkten mit verschwindender Feldstärke. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. August 1930) 330

Hans Dobretsberger, Untersuchung des Einflusses adsorbierter Gase auf den Hochfrequenzwiderstand eines Platindrahtes. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1930) 334

M. E. Klarmann, Über Aktivierung und Sorption von Edelgasen durch Palladium (Argon, Neon, Helium). Mit 8 Abbild. (Eingegangen am 6. Juni 1930) 358

Theodor Skutta, Über die elektrische Leitfähigkeit von Stahl und Nickel bei hohen Gasdrucken. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1930) 385

R. Rompe, Beiträge zur Analyse des S_2-Spektrums. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1930) 404

M. A. Bredig, Bemerkung zu der Arbeit von W. Busse: Ausdehnung und Intensität von Debye-Linien oder Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparat-Dimensionen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. September 1930) 430

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 31. Oktober 1930.

C. Lanczos, Zur Verschiebung der Wasserstoffterme in hohen elektrischen Feldern. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1930) . . 431

W. Weizel, Molekülzustände des Wasserstoffs mit zwei angeregten Elektronen. (Eingegangen am 10. September 1930) 456

Seite

Louis A. Turner, Die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz und ihr Zusammenhang mit Prädissoziationserscheinungen Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1930) 464

Louis A. Turner, Über die Anregung von Jodfluoreszenz mit monochromatischem Licht. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. September 1930) . . . 480

J. H. de Boer und **M. C. Teves,** Die Beeinflussung der lichtelektrischen Eigenschaften des Cäsiums durch Adsorption an Salzschichten. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1930) 489

Alfred Hettich, Piezoelektrische Versuche nach dem Prinzip der Methode von Giebe und Scheibe. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 29. August 1930) 506

W. Hanle, Anregungsfunktionen im Neonspektrum. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1930) 512

A. Byk, Kovariante Tensorformen des Ohmschen und des Jouleschen Gesetzes. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1930) 517

R. Schmid, T. v. Neugebauer, D. v. Farkas und **Charlotte Barabás,** Die Gültigkeit der Hill- und van Vleckschen Intensitätsformeln für die $NO\gamma$-Banden. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. September 1930) . . . 541

P. H. van Cittert, Zum Einfluß der Spaltbreite auf die Intensitätsverteilung in Spektrallinien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 13 Abbild. (Eingegangen am 18. September 1930) 547

Ernst Reichenbächer, Die Weltfunktion in dem vereinigten Wirkungsintegral der Gravitation, Elektrizität und Materie. I. (Eingegangen am 13. September 1930) 564

Witold Jazyna (Jacyno), Die thermodynamische Wirkung und Gegenwirkung. (Eingegangen am 17. September 1930) 571

C. Manneback, Berichtigung zu meiner Arbeit: „Die Intensität und Polarisation der von zweiatomigen Molekülen gestreuten kohärenten und inkohärenten Strahlung". (Eingegangen am 20. September 1930) 574

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 5. November 1930.

O. Stierstadt, Zur Frage der Widerstandsänderung von reinstem Elektrolyteisen in longitudinalen Magnetfeldern. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. September 1930) 575

L. Rosenfeld, Über die Gravitationswirkungen des Lichtes. (Eingegangen am 26. September 1930) 589

M. Czerny, Messungen am Steinsalz im Ultraroten zur Prüfung der Dispersionstheorie. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1930) . . 600

Arne Sandström, Röntgenspektroskopische Messungen der L-Absorption der Elemente 74 Wolfram bis 92 Uran. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1930) 632

Martin Söderman, Die Struktur der K-Strahlung im ultraweichen Röntgengebiet. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1930) . . 656

A. Rubinowicz, Über Intensitäten und Summenregeln in normalen Quadrupolmultipletts. (Eingegangen am 22. September 1930) 662

Seite

D. M. Bose, Die Beziehung zwischen den paramagnetischen Eigenschaften der Moleküle und ihrer chemischen Konstitution. (Eingegangen am 28. Juli 1930) 677

M. Herzberger, Über eine elementare Grundformel der Variationsrechnung. (Eingegangen am 22. September 1930) 700

Ig. Tamm, Eine Bemerkung zur Diracschen Theorie der Lichtzerstreuung und Dispersion. (Eingegangen am 23. September 1930) 705

Horst Teichmann, Über eine an Kupfer-Kupferoxydulzellen beobachtete Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1930) 709

N. Fuchs, Über die Realität des „Neumannschen Dreiecks". Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1930) 714

Berichtigung zu der Arbeit: „Zur Quantentheorie der chemischen Kräfte" von M. Born 718

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 14. November 1930.

L. S. Ornstein und **J. Rekveld**, Über die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Oktober 1930) . . 719

W. Graffunder und **R. Weber**, Eine Schwebungsmethode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1930) 723

Werner Kroebel, Sender für ultrakurze Wellen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Oktober 1930) 726

Hans Th. Wolff, Zur Frage nach der Existenz einer Abkling- oder Verweilzeit bei der Lichtemission. (Eingegangen am 2. Oktober 1930) 730

A. Press, Die Temperaturabhängigkeit des Emissionsvermögens für die Strahlung eines schwarzen Körpers. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 25. Juli 1930) 734

Kurt Müller, Eine neue Methode zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1930) . . . 739

Egil A. Hylleraas und **Bjarne Undheim**, Numerische Berechnung der $2\,^3S$-Terme von Ortho- und Par-Helium. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1930) 759

D. Skobelzyn, Die Richtungsverteilung der von gestreuten γ-Strahlen erzeugten Rückstoßstrahlen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. September 1930) 773

M. N. Podaschewsky, Die Spektralverteilung des inneren Photoeffekts in den plastisch deformierten NaCl-Kristallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1930) 799

P. Starodubrowsky, Berechnung der Affinität des Wasserstoffatoms zum Elektron. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. September 1930) 806

Josef Zahradníček, Zur Metallreflexion. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. September 1930) 814

Seite

D. P. Ray Chaudhuri, Die Relativitätsseparation der Spektrallinien der wasserstoffähnlichen Atome in parallelen und gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern. (Eingegangen am 28. September 1930) 824

Valentin Bargmann, Über eine Verallgemeinerung des Einsteinschen Raumtyps. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. September 1930) . . . 830

G. v. Gleich, Die Nebenbeweise der Relativitätstheorie. (Eingegangen am 2. Oktober 1930) 848

A. Dobiaš, Eine elektroosmotische Theorie des elektrolytischen Gleichrichters. (Eingegangen am 4. November 1930) 859

Autorenregister 860

Register zu Band 61 bis 65 863

Das Sauerstoffspektrum O I.

Von **F. Paschen** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. August 1930.)

Es werden die Belege *für 3 rote* Linien im Spektrum O I gegeben, welche dem Übergange vom zweiten Grundterm $(2p)^4\,{}^1D_2$ zum tiefsten $(2p)^4\,{}^3P_{2,1,0}$ entsprechen.

R. Frerichs hat in zwei Aufsätzen* wichtige Vervollständigungen des Spektrum O I veröffentlicht. Die wichtigste besteht in der Auffindung einer Serie, welche den zweittiefsten Grundterm $(2p)^4\,{}^1D$ des Spektrums zur Grenze hat und den bekannten Seriengesetzen genügend folgt, so daß aus ihr der Wert dieses Grenztermes mit genügender Genauigkeit ermittelt werden konnte. Da ferner der Abstand zwischen diesem und dem dritten Grundterm $(2p)^4\,{}^1S$ durch die Wellenzahl der Nordlichtlinie 5577,35 Å nach McLennan und L. Sommer gegeben ist, liegen nunmehr die drei Grundzustände fest.

Daß die Frerichsche Analyse richtig ist, ergibt sich aus einem unabhängig von G. Kruger und mir gemachten Funde. Wir erhielten zufällig im Schumanngebiet das Sauerstoffspektrum in großer Reinheit und Lichtstärke und erkannten dieselbe Serie. Unsere Zahlen weichen etwas von den Frerichschen ab. So finden wir die Wellenlängen 1152,176, 935,187, 882,889 und 861,66 Å für die vier stärksten Linien der Serie und erhalten als Wert des Grenztermes 93968 $\pm$ 10, während Frerichs, der noch eine weitere Linie beobachtet hat, 93962 $\pm$ 3 findet. Der Unterschied ist durch die benutzten Wellenlängennormalen zu erklären und für das Folgende ohne Bedeutung. Denn auch der Hopfieldsche Grundterm $(2p)^4\,{}^3P_{2,1,0}$, dessen Wert sich auf das von Hopfield entdeckte Grundtriplett 1302,195, 1304,872, 1306,047 gründet, wird von uns auf Grund dieser unserer Wellenlängen angenommen zu ${}^3P_2 = 109836{,}7$, ${}^3P_1 = 109679{,}2$, ${}^3P_0 = 109610{,}3$, während Frerichs annimmt 109831, 109672, 109605. Für das Folgende kommen nur die Differenzen der Zahlenwerte

* R. Frerichs, Phys. Rev. **34**, 1239—1246, 1929; Phys. Rev. **36**, 398—409, 1930.

in Betracht, welche in beiden Fällen dieselben sind, und es sollen die Frerichsschen Werte zugrunde gelegt werden, von denen noch der Wert des Termes $(2p)^4\,{}^1S = 76037$ zu nennen ist.

Bekanntlich ist die grüne Nordlichtlinse, welche als $(2p)^4\,{}^1D - (2p)^4\,{}^1S$ gedeutet ist, zuerst von McLennan und dann vielfach im Laboratorium mit reinem Sauerstoff oder mit einem Gemisch aus Sauerstoff und einem Edelgase beobachtet worden. Dagegen war es bisher nicht gelungen, die roten Linien zu finden, welche dem Übergang vom Term $(2p)^4\,{}^1D_2$ zu dem Grundterm $(2p)^4\,{}^3P_{2,1,0}$ entsprechen. McLennan und jetzt wieder Frerichs betonen, daß sie vergeblich danach gesucht haben.

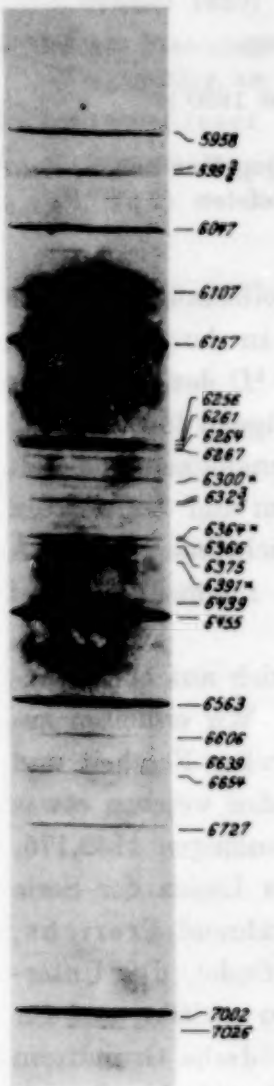


Fig. 1.

Nun hat J. J. Hopfield in meinem Laboratorium vor einem Jahre Versuche gemacht mit Entladungen großer Stromstärke durch Sauerstoff in einer Quarzröhre von 8 mm Weite. Es waren nicht eigentlich Funkenentladungen, sondern ein Mittelding zwischen solchen und Gleichstrom. Eine Kapazität von etwa $^1/_2$ Mikrofarad wurde über einen großen Wasserwiderstand zu 5000 bis 10000 Volt aufgeladen und entlud sich durch eine Funkenstrecke sehr kleiner Länge (eben bemerkbare Fünkchen) und die Röhre. Die Röhre lag in Wasser, hatte genügend große Elektroden und wurde nicht sehr heiß bei einer mittleren Stromstärke von 1 bis 1,5 Amp. Diese zur Erzeugung des Spektrums N I geeignete Anordnung wurde auch auf Sauerstoff angewendet, den man dauernd durch die Röhre strömen ließ. Die positive Lichtsäule in der Röhre emittiert neben der hellen Nordlichtlinse auch drei rote Linien, welche bisher nicht beobachtet waren und welche eben die drei Linien des oben erwähnten Übergangs zwischen den beiden tiefsten Grundzuständen von O I sind. Es sind die Linien:

Int.	λ beob.	ν beob.	ν ber.	λ ber.
5	6300,03	15 868,6	15 869	6299,85
3	6364,07	15 708,9	15 710	6363,6
1	6391,0	15 643	15 643	6390,9

In der folgenden Tabelle sind die Linien angegeben, welche auf dem Spektrogramm in dieser Gegend zu messen sind. Außer diesen drei Linien sind die übrigen schon bekannte Sauerstofflinien.

Tabelle.

Int.	λ Å		
10	6726,81	$3s\,(^4S)\,^5S - 3p\,(^4S)\,^3P$	
50	6562,80	$H\alpha$	
100	6455,31	$3p\,(^4S)\,^5P - 5s\,(^4S)\,^5S$	
3	6439,14		
1	6391,0	$(2p)^4\,^3P_0 - (2p)^4\,^1D_2$	Neu
8	6374,83		
6	6366,68		
3	6364,07	$(2p)^4\,^3P_1 - (2p)^4\,^1D_2$	Neu
4	6324,79	$3d\,(^4S)\,^3D_{1,2,3} - 3p\,(^2D)\,^3P_2$	
3	6323,43	$3d\,(^4S)\,^3D_{1,2} - 3p\,(^2D)\,^3P_{1,0}$	
5	6300,03	$(2p)^4\,^3P_2 - (2p)^4\,^1D_2$	Neu
2	6276,4		
5	6266,85		
3	6264,57		
10	6261,47		
4 *u*	6256,60		

Hopfield hat drei Spektrogramme dieses Spektrums aufgenommen mit Belichtungszeiten im Verhältnis 1 : 2 : 4. Der Vergleich der Schwärzung auf den drei Spektrogrammen ergibt keinen Widerspruch mit dem Intensitätsverhältnis 5 : 3 : 1, welches man erwarten würde, wenn lediglich die Gewichte der drei Teilterme $^3P_{2,1,0}$ wirksam sind. Die Figur gibt eine Vergrößerung des stärksten Hopfieldschen Spektrogrammes wieder. Die Aufnahmen sind mit einem 3 Prismen-Apparat von Zeiss gemacht.

Durch diese drei roten Linien erhielt ich die Überzeugung von der Richtigkeit der oben erwähnten Serie und des aus ihr gefolgerten Termsystems von O I. Daneben darf auf ihre weitere Bedeutung hingewiesen werden. Die beiden stärksten Linien 6300 und 6364 finden sich im Spektrum des nächtlichen Himmelsleuchtens nach L. Sommer und im Spektrum einiger Nebelsterne nach einer Tabelle von Wright.

Die Selbstenergie des Elektrons.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

(Eingegangen am 3. August 1930.)

Es wird das Verhalten sehr schneller Elektronen untersucht, deren Energie groß gegen mc^2 und Mc^2 ist. Da für solche Bewegungen die Ruhmasse des Elektrons vernachlässigt werden kann, spielt für die Frage der Selbstenergie ein charakteristischer Elektronenradius keine Rolle. Es werden die Bedingungen untersucht, unter denen die Selbstenergie des Elektrons verschwindet.

1. Einleitung. In der klassischen Theorie werden die Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in der Umgebung einer punktförmigen Ladung e beliebig groß, so daß das Integral über die Energiedichte $1/8\,\pi\,(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)$ divergiert. Man nimmt daher, um diesem Übelstand zu entgehen, in der klassischen Elektronentheorie einen endlichen Radius r_0 des Elektrons an, der mit der Masse m des Elektrons in der Größenordnungsbeziehung $r_0 \sim e^2/mc^2$ steht; es wird dann das Integral über die Energiedichte von der Ordnung mc^2. In der Quantentheorie spielt neben diesem Radius r_0 eventuell noch eine andere für das Elektron charakteristische Länge $\lambda_0 = h/mc$ für die Selbstenergie eine Rolle. Bei einer oberflächlichen korrespondenzmäßigen Betrachtung würde man vermuten, daß auch in der Quantentheorie die Selbstenergie des punktförmigen Elektrons unendlich werden muß.

In der Tat haben auch Oppenheimer* und Waller** gezeigt, daß ein Störungsverfahren, das nach Potenzen von e fortschreitet, keine endlichen Werte für die Selbstenergie liefert. Es sieht also zunächst so aus, als ob auch in der Quantentheorie aus dieser Schwierigkeit nur die Einführung eines endlichen Elektronenradius helfen könnte. Eine nähere Diskussion zeigt jedoch, daß eine solche Einführung ganz radikale Änderungen unserer bisherigen quantentheoretischen Begriffe mit sich bringen würde, da man nach den bisherigen Prinzipien stets beliebig kleine Wellenpakete für ein Elektron konstruieren kann. (Dieser Satz gilt nicht mehr allgemein, wenn man in der Diracschen Spintheorie zum Aufbau der Wellenpakete nur Zustände positiver Energie zuläßt. Ich glaube aber nicht, daß dieser Umstand für die Frage der Selbstenergie wesentlich ist.) Entschließt man sich zu einer derartigen grundsätzlichen Abänderung der Quantentheorie, so erscheint es zunächst naheliegend, den Radius r_0 etwa in der

---

* J. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 461, 1930.
** I. Waller, ZS. f. Phys. **62**, 673, 1930.

Weise einzuführen, daß man den Raum in Zellen der endlichen Größe r_0^3 einteilt und Differenzengleichungen an Stelle der bisherigen Differentialgleichungen setzt. In einer solchen Gitterwelt wäre jedenfalls die Selbstenergie des Elektrons endlich. Obwohl eine solche Gitterwelt auch sonst noch bemerkenswerte Eigenschaften besitzt, so muß man doch daran denken, daß sie zu Abweichungen von der bisherigen Theorie führt, die experimentell nicht wahrscheinlich sind. Insbesondere ist die Aussage, daß eine kleinste Länge existiert, nicht mehr relativistisch invariant und man sieht keinen Weg, die Forderung der relativistischen Invarianz mit der grundsätzlichen Einführung einer kleinsten Länge in Einklang zu bringen.

Es erscheint also einstweilen richtiger, die Länge r_0 *nicht* in die Grundlagen der Theorie einzuführen, sondern an der relativistischen Invarianz festzuhalten. Stellt man sich auf diesen zweiten Standpunkt, so erhält man eine wesentliche Vereinfachung des gestellten Problems, wenn man nur *die* Bewegungen der Elektronen und der Protonen betrachtet, bei denen ihre Geschwindigkeit nahezu die Lichtgeschwindigkeit und ihre Energie sehr groß gegen mc^2 und Mc^2 (M Protonenmasse) ist. Für solche Bewegungen kann man nämlich die Ruhemasse des Elektrons und des Protons vernachlässigen und wir werden daher im folgenden stets mit $m = M = 0$ rechnen. In dieser vereinfachten Theorie kommen nur noch die Konstanten h, c und e vor; die Gleichungen sind übrigens in Protonen und Elektronen jetzt völlig symmetrisch. In einer solchen Theorie ist für die Einführung eines Elektronenradius kein Platz mehr, da sich aus den Konstanten h, c und e rein dimensionsmäßig keine Länge bilden läßt. Die Selbstenergie des Elektrons muß hier also aus anderen Gründen endlich bleiben. Die nähere Untersuchung zeigt auch, daß zwischen der Quantentheorie und der klassischen Auffassung gerade hinsichtlich der Selbstenergie so tiefgehende Unterschiede bestehen, daß die korrespondenzmäßige Betrachtung nichts mehr bedeuten kann. Wir wollen diese Unterschiede kurz aufzählen: In der Quantentheorie ist die Energie des Elektrons gar nicht durch $1/8\,\pi \int (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\, dV$ gegeben, vielmehr kommen hierzu noch Glieder von der Wechselwirkung des Materiefeldes und des Maxwellschen Feldes. Ferner sucht man in der klassischen Theorie *stationäre* Lösungen der Gleichung $\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$ mit einer Singularität in einem Punkt. In der Quantentheorie zerstreut sich ein punktförmiges Wellenpaket im allgemeinen sofort; es handelt sich also *nicht* um *stationäre* Lösungen von $\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$ mit einer Singularität, sondern um zeitlich veränderliche Felder, für die $\operatorname{div} \mathfrak{E}$ sich genau so verhält wie das Wellenpaket. In der klassischen Theorie wird ferner die Geschwindigkeit des Elektrons stets kleiner als c

angenommen, in der Diracschen Theorie bewegt es sich mit Lichtgeschwindigkeit ($\dot{q}_i = \alpha_i \cdot c$, $\alpha_i^2 = 1$). In der Quantentheorie bestehen schließlich zwischen den Feldgrößen Vertauschungsrelationen, die bei kleinen Quantenzahlen Abweichungen von der klassischen Theorie hervorrufen. Die Rechnung wird zeigen, daß wegen des empirischen Zahlenwertes der Elektronenladung diese Abweichungen wesentlich sein können.

2. Mathematische Formulierung der Selbstenergie. Um die Bedingungen für das Auftreten einer eventuell unendlichen Selbstenergie zu untersuchen, schreiben wir zunächst die Grundgleichungen der Quantenelektrodynamik* für den Spezialfall $m = M = 0$ an:

$$\left.\begin{aligned}
\bar{H} &= \int dV \left[\alpha^k_{\varrho\sigma}\,\psi^*_\varrho \left(\frac{hc}{2\pi i}\frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_k} + e\,\psi_\sigma \Phi_k\right) + \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\right],\\
\operatorname{div}\mathfrak{E} &= -4\pi e\,\psi^*_\varrho\,\psi_\varrho,\\
\mathfrak{H} &= \operatorname{rot}\mathfrak{A}\ (\mathfrak{A} = \Phi_1, \Phi_2, \Phi_3),\\
\mathfrak{E}_i &= -4\pi c\,\Pi_i,\\
\psi^*_\varrho(P)\,\psi_\sigma(P') + \psi_\sigma(P')\,\psi^*_\varrho(P) &= \delta(P-P')\,\delta_{\varrho\sigma},\\
\Pi_i(P)\,\Phi_k(P') - \Phi_k(P')\,\Pi_i(P) &= \frac{h}{2\pi i}\delta(P-P')\,\delta_{ik}.
\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Hierin bedeutet $\bar{H}$ die Hamiltonsche Funktion, ψ_σ die Diracschen Funktionen, α^k die Spinmatrizen, Φ_k die Komponenten des magnetischen Potentials, δ die Diracsche δ-Funktion im Raume. Durch eine geringfügige Abänderung der Variabeln läßt es sich erreichen, daß in der Hamiltonschen Funktion die universellen Konstanten nur in einem gemeinsamen Faktor auftreten. Wir setzen also:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{A} &= \sqrt{2hc}\,\mathfrak{a}, & \Phi_i &= \sqrt{2hc}\,\varphi_i,\\
\mathfrak{E}_i &= \sqrt{2hc}\,\mathfrak{e}_i, & \mathfrak{H}_i &= \sqrt{2hc}\,\mathfrak{h}_i
\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

und es folgt:

$$\left.\begin{aligned}
\bar{H} &= \frac{ic}{2\pi}\int dV \left[\alpha^k_{\varrho\sigma}\,\psi^*_\varrho\left(-i\frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_k} + \mu\,\psi_\sigma\,\varphi_k\right) + \frac{1}{2}(\mathfrak{e}^2 + \mathfrak{h}^2)\right],\\
\operatorname{div}\mathfrak{e} &= -\mu\,\psi^*_\varrho\,\psi_\varrho,\\
\psi^*_\varrho(P)\,\psi_\sigma(P') + \psi_\sigma(P')\,\psi^*_\varrho(P) &= \delta(P-P')\,\delta_{\varrho\sigma},\\
\mathfrak{e}_k(P)\,\varphi_l(P') - \varphi_l(P')\,\mathfrak{e}_k(P) &= i\delta(P-P')\,\delta_{kl}.
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

---

* W. Heisenberg u. W. Pauli, I, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929 und II ebenda **59**, 168, 1930.

Hierin bedeutet μ den Ausdruck $\frac{4\pi e}{\sqrt{2hc}}$, also eine reine Zahl, deren Wert ungefähr 0,303 ... beträgt. Aus dem Umstand, daß μ keineswegs groß gegen Eins ist, folgt, daß die Abweichungen, die stets bei kleinen Quantenzahlen zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie auftreten, für das Problem der Selbstenergie wesentlich sein können. Die Felder $\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{h}$ haben die Dimension einer reziproken Fläche.

Von den Materiewellen ψ kann man durch eine einfache Transformation übergehen zu den Koordinaten der materiellen Teilchen*. Es soll hier diese Transformation unter der speziellen Annahme ausgeführt werden, daß nur *ein* Elektron vorhanden ist. Ferner wollen wir, abweichend von der üblichen Bezeichnungsweise, das $2\pi/h$fache des Elektronenimpulses $\mathfrak{p}\,(p_1, p_2, p_3)$ nennen. Es gilt dann in den neuen Variabeln:

$$\left.\begin{aligned} \bar{H} &= \frac{hc}{2\pi}\cdot\{\alpha^k[p_k + \mu\,\varphi_k(q)] + \int dV\,\frac{1}{2}\,(\mathfrak{e}^2 + \mathfrak{h}^2)\},\\ \operatorname{div}_P \mathfrak{e} &= -\mu\,\delta(P - P_q),\\ p_k q_l - q_l p_k &= \frac{1}{i}\,\delta_{kl},\\ \mathfrak{e}_k(P)\,\varphi_l(P') - \varphi_l(P')\,\mathfrak{e}_k(P) &= i\,\delta(P - P')\,\delta_{kl}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

(P_q oder q charakterisiert den Ort des Elektrons.) Es soll im folgenden also nur das Einelektronenproblem diskutiert werden, da für die Frage der Selbstenergie die Erweiterung auf mehrere Elektronen nur überflüssige Komplikationen ergäbe.

Für den Gesamtimpuls $\mathfrak{G}$ des Wellenfeldes berechnet man (nach l. c. I (13):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{G} &= \frac{h}{2\pi}\,(\mathfrak{p} + \mu\,\mathfrak{a}) + \frac{1}{4\pi c}\int dV\,\frac{1}{2}\,\{[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}] - [\mathfrak{H}\,\mathfrak{E}]\},\\ &= \frac{h}{2\pi}\left[\mathfrak{p} + \mu\,\mathfrak{a} + \int dV\,\frac{1}{2}\{[\mathfrak{e}\,\mathfrak{h}] - [\mathfrak{h}\,\mathfrak{e}]\}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Es ist nun eine Besonderheit des Einelektronenproblems, daß sich hier die Elektronenkoordinaten mit Hilfe des Gesamtimpulses völlig aus der Hamiltonschen Funktion eliminieren lassen. Durch Einsetzen von (5) in (4) ergibt sich:

$$\bar{H} = c\alpha^k G_k + \frac{hc}{2\pi}\int dV\,\frac{1}{2}\,\{\mathfrak{e}^2 + \mathfrak{h}^2 - \alpha^k([\mathfrak{e}\,\mathfrak{h}] - [\mathfrak{h}\,\mathfrak{e}])_k\}. \tag{6}$$

* l. c. II, § 7.

Dieser Ausdruck läßt sich noch etwas umformen, wenn man nach Dirac die Spinmatrizen σ_1, σ_2, σ_3 (als Vektor einfach „σ" geschrieben) und die Matrizen ϱ_1, ϱ_2, ϱ_3 einführt, die mit den Diracschen α^k in der Beziehung stehen: $\alpha^k = \varrho_1 \sigma^k$; $\alpha^4 = \varrho_3$. Es wird aus (6):

$$\overline{H} = c \cdot \alpha^k G_k + \frac{hc}{2\pi} \int dV \, \frac{1}{2} (\sigma, \varrho_2 \mathfrak{e} - \varrho_3 \mathfrak{h})^2. \tag{7}$$

Die Komponenten des Gesamtimpulses genügen dabei den Vertauschungsrelationen (l. c. I, Gleichung (23)]:

$$G_k q_l - q_l G_k = \frac{1}{i} \delta_{kl}, \qquad G_k \varphi_l - \varphi_l G_k = i \frac{\partial \varphi_l}{\partial x_k}. \tag{8}$$

Die Elektronenkoordinaten sind aus (7) ganz herausgefallen, sie kommen nur noch in der Nebenbedingung

$$\operatorname{div}_P \mathfrak{e} = -\mu \delta (P - P_q) \tag{4}$$

vor.

Für ein kräftefreies Elektron muß nun nach der Diracschen Theorie die Gleichung

$$\overline{H} = c \alpha^k G_k \tag{9}$$

bestehen. Das Volumenintegral, welches in (7) außerdem noch auftritt:

$$\int dV \, \tfrac{1}{2} (\sigma, \varrho_2 \mathfrak{e} - \varrho_3 \mathfrak{h})^2$$

kann daher als die „Selbstenergie" des Elektrons gedeutet werden und muß in einer korrekten Theorie für ein kräftefreies Elektron verschwinden. Dies ist nur möglich, wenn im ganzen Raum

$$(\sigma, \varrho_2 \mathfrak{e} - \varrho_3 \mathfrak{h}) = 0. \tag{10}$$

Es soll also ein Schrödingerfunktional $\Psi_\varrho (\varphi, q)$ ($\varrho = 1, 2, 3, 4$) gesucht werden, das der Gleichung:

$$(\sigma, \varrho_2 \mathfrak{e} - \varrho_3 \mathfrak{h}) \Psi_\varrho (\varphi, q) = 0 \tag{11}$$

genügt. Ferner soll die Bedingung (11) auch im Laufe der Zeit bestehen bleiben, es muß also für die spezielle Lösung (11) der Ausdruck (10) mit $\overline{H}$ vertauschbar sein, d. h. es muß auch gelten:

$$(\sigma, \varrho_2 \mathfrak{e} - \varrho_3 \mathfrak{h}) \alpha^k G_k \Psi_\varrho (\varphi, q) = 0. \tag{12}$$

Wenn es gelingt, Lösungen von (11) und (12) anzugeben, bei denen außerdem die Bedingung

$$\operatorname{div}_P \mathfrak{e} = -\mu \delta (P - P_q) \tag{4}$$

erfüllt ist, so ist die Frage der Selbstenergie befriedigend gelöst.

3. Das Eigenfeld des Elektrons. Bevor die Lösungen von (11), (12) und (4) untersucht werden, soll zunächst die Frage behandelt werden, ob für $\mu = 0$ solche Lösungen existieren, und ob ihnen ein physikalischer Sinn zukommt. Aus Gleichung (4) folgt, daß für $\mu = 0$ die Hamiltonsche Funktion in zwei Teile zerfällt, von denen der erste

$$\bar{H}_1 = \frac{hc}{2\pi}\alpha^k p_k \tag{13}$$

die Diracsche Hamiltonfunktion einer kräftefreien Partikel, der zweite

$$\bar{H}_2 = \frac{1}{8\pi}\int dV\,(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2) = \frac{hc}{2\pi}\int dV\,\frac{1}{2}\,(\mathfrak{e}^2 + \mathfrak{h}^2)$$

die Hamiltonsche Funktion der Vakuumelektrodynamik bedeutet. Das Schrödingerfunktional, das für $\mu = 0$ zur Hamiltonfunktion (4) gehört, kann also geschrieben werden als Produkt von zwei Funktionen, von denen die erste $\chi_\varrho\,(q)$ nur von den Partikelvariabeln (q_i und dem Diracschen Index ϱ) abhängt; die zweite ist ein Funktional $X\,(\varphi_k)$ der Feldstärken, das die Schrödingergleichung der Vakuumelektrodynamik:

$$\left[\bar{H}_2 - \frac{hc}{2\pi}\int dV\,\tfrac{1}{2}\,(\mathfrak{e}^2 + \mathfrak{h}^2)\right] X\,(\varphi_k) = 0 \tag{14}$$

und

$$\operatorname{div}\mathfrak{e}\cdot X\,(\varphi_k) = 0$$

befriedigt. Für die erste Funktion $\chi_\varrho\,(q)$ gilt:

$$\left(\bar{H}_1 - \frac{hc}{2\pi}\alpha^k p_k\right)\chi_\varrho\,(q) = 0. \tag{15}$$

Das Produkt

$$\Psi_\varrho\,(q, \varphi_k) = \chi_\varrho\,(q)\cdot X\,(\varphi_k) \tag{16}$$

ist eine Lösung der durch (4) für $\mu = 0$ gegebenen Schrödingergleichung. Wir sehen also, daß es zu jeder Lösung in der Vakuumelektrodynamik auch Lösungen von (4) für $\mu = 0$ gibt. Wählt man speziell Lösungen der Vakuumelektrodynamik, für die der Energie-Impulsvektor ein Nullvektor ist, d. h. Lösungen, die *einem* Lichtquant (oder mehreren in der gleichen Richtung laufenden Lichtquanten) entsprechen, so läßt sich durch geeignete Wahl der Lösung von (15) stets erreichen, daß auch die Gleichung

$$[\bar{H} - c\alpha^k G_k]\,\Psi = 0 \tag{17}$$

erfüllt ist. Denn zu ihrer Gültigkeit ist ja nur erforderlich, daß die Energie des Systems aus dem Absolutbetrag des Impulses durch Multiplikation mit c hervorgeht.

Für solch ein Funktional $\Psi_\varrho(q, \varphi)$ sind daher auch notwendig die Gleichungen (11) und (12) erfüllt. Gäbe es insbesondere Lösungen der Vakuumelektrodynamik für den vollkommen leeren Raum, in dem also Energie und Impuls des Strahlungsfeldes verschwinden, so könnte man durch Multiplikation mit jeder beliebigen Lösung von (15) wieder eine Lösung von (17) und daher von (11) und (12) erhalten. Bekanntlich existieren in der bisherigen Quantentheorie der Wellen wegen der unendlichen Nullpunktsenergie des Strahlungsfeldes *keine* solchen Lösungen.

Wir gehen nun zum eigentlichen Problem: Lösung der Gleichungen (11) und (12) für $\mu \neq 0$ über. Dabei interessieren wir uns fürs erste nicht für den zeitlichen Ablauf und suchen daher nur die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} (\sigma, \varrho_2 \mathfrak{e} - \varrho_3 \mathfrak{h}) &= 0, \\ \operatorname{div}_P \mathfrak{e} &= -\mu \delta (P - P_q) \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

zu befriedigen. Speziell kann man jetzt den Punkt P_q in den Anfangspunkt des Koordinatensystems legen und erhält dann $\operatorname{div} \mathfrak{e} = -\mu \delta (P)$.

Wir wollen ferner zuerst klassische Theorie treiben und $\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{h}$ als vertauschbare c-Zahlen betrachten; über den Sinn solcher Rechnungen soll später gesprochen werden. Dann hängt das Funktional nur noch vom Diracschen Index ϱ ab. Diesen Index ($\varrho = 1, \ldots 4$) wollen wir als Repräsentant für zwei Indizes auffassen, die jeweils der zwei Werte 1 und 2 fähig sind; wir schreiben also statt $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ bzw. $\Psi_{11}, \Psi_{12}, \Psi_{21}, \Psi_{22}$. Auf den *zweiten* Index sollen nur die Spinmatrizen

$$\sigma_1 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}; \quad \sigma_2 = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}; \quad \sigma_3 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \tag{19}$$

auf den *ersten* Index nur die Matrizen

$$\varrho_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}; \quad \varrho_2 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}; \quad \varrho_3 = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix} \tag{20}$$

wirken. Da keine Richtung im Raume ausgezeichnet ist, so muß die Abhängigkeit der Größe Ψ von den Indizes noch willkürlich wählbar sein. Wir nehmen etwa an, daß nur Ψ_{11} von Null verschieden ist:

$$(\Psi_{12} = \Psi_{21} = \Psi_{22} = 0),$$

d. h. wir betrachten ein Elektron, dessen Spin in der positiven Z-Richtung orientiert ist und dessen Energie bei positivem Z-Impuls positiv ist.

Aus (18) folgen dann die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{e}_z - i\mathfrak{h}_z = 0, \quad \mathfrak{e}_x + i\mathfrak{e}_y - i\mathfrak{h}_x + \mathfrak{h}_y = 0, \\ \operatorname{div}_P \mathfrak{e} = -\mu \delta (P); \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

ferner gilt $\operatorname{div} \mathfrak{h} = 0$. Die Gleichungen werden gelöst durch den Ansatz:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{e}_z &= \quad \mathfrak{h}_z = 0, \\ \mathfrak{e}_x &= -\mathfrak{h}_y = -\frac{\mu x}{2\pi(x^2+y^2)}\,\delta(z), \\ \mathfrak{e}_y &= \quad \mathfrak{h}_x = -\frac{\mu y}{2\pi(x^2+y^2)}\,\delta(z). \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

$\delta(z)$ bedeutet hier die Diracsche δ-Funktion *einer* Variablen. Die Gleichungen (22) geben das korrespondenzmäßige Analogon zum quantentheoretischen Eigenfeld des Elektrons; es scheint zunächst weitgehend verschieden vom klassischen Eigenfeld $\mathfrak{e} = -\mu\mathfrak{r}/4\pi r^3$. Es läßt sich aber leicht zeigen — worauf mich Herr Beck freundlicherweise aufmerksam machte —, daß man das Feld (22) aus dem Coulombschen Felde erhalten kann, wenn man durch Lorentztransformation zu einem System übergeht, das sich mit Lichtgeschwindigkeit in Richtung der Z-Achse bewegt*. Daß das Feld (22) eben einem mit Lichtgeschwindigkeit in der Z-Richtung bewegten Elektron entspricht, wird weiter unten gezeigt werden.

Wir gehen nun zur quantentheoretischen Behandlung von (11), (12) und (9) über. Dabei machen wir zunächst die (sicher unzutreffende) Annahme, daß es Lösungen der Vakuumelektrodynamik für den völlig leeren Raum gäbe; also Funktionale $\Psi^0_\varrho(\varphi_k)$, für die

$$\bar{H}\,\Psi^0_\varrho = G_k\,\Psi^0_\varrho = 0, \quad \operatorname{div}\mathfrak{e}\cdot\Psi^0_\varrho = 0$$

wird. Für diese Funktionale muß außerdem die Abhängigkeit von ϱ noch willkürlich sein, da keine Richtung im leeren Raum ausgezeichnet ist. Wir setzen also:

$$\Psi^0_{12} = \Psi^0_{21} = \Psi^0_{22} = 0$$

und betrachten $\Psi^0_{11}(\varphi_k)$ als die Lösung. Ferner seien die folgenden Abkürzungen eingeführt:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{e}^q_z &= \mathfrak{h}^q_z = 0, \\ \mathfrak{e}^q_x &= -\mathfrak{h}^q_y = -\frac{\mu}{2\pi}\,\frac{(x-q_1)}{(x-q_1)^2+(y-q_2)^2}\cdot\delta(z-q_3), \\ \mathfrak{e}^q_y &= \mathfrak{h}^q_x = -\frac{\mu}{2\pi}\,\frac{(y-q_2)}{(x-q_1)^2+(y-q_2)^2}\cdot\delta(z-q_3), \\ \varphi^q_1 &= \varphi^q_2 = 0, \quad \varphi^q_3 = -\frac{\mu}{4\pi}\cdot\delta(z-q_3)\log[(x-q_1)^2+(y-q_2)^2] \\ \mathfrak{a}^q &= (\varphi^q_1,\ \varphi^q_2,\ \varphi^q_3). \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

* Man führt die Transformation zunächst für eine Geschwindigkeit $v < c$ durch und geht dann zum limes $v \to c$ über.

Dann behaupten wir, daß das Funktional

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{11} &= e^{-i\int a e^q dV} \cdot \Psi^0_{11}(\varphi_k - \varphi^q_k)\, e^{i G^0_3 \cdot q_3}, \\ \Psi_{12} &= \Psi_{21} = \Psi_{22} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

eine Lösung der Gleichungen (9), (11) und (12) darstellt. Zunächst folgt aus (8), daß der Operator G_k auf die Funktionen φ_k, $\mathfrak{e}$, $\mathfrak{h}$ und φ^q_k, $\mathfrak{e}^q$, $\mathfrak{h}^q$ wie $i\dfrac{\partial}{\partial x_k}$ wirkt. Also gilt:

$$G_1 \Psi_{11} = G_2 \Psi_{11} = 0; \quad G_3 \Psi_{11} = G^0_3 \Psi_{11}. \tag{25}$$

Bei der Bildung von

$$(\sigma, \varrho_2 \mathfrak{e} - \varrho_3 \mathfrak{h})\, \Psi_\varrho$$

ist zu beachten, daß der Operator $\sigma \varrho_2 \mathfrak{e}$, der für $\Psi^0_{11}(\varphi_k)$ dem Operator $\sigma \varrho_3 \mathfrak{h}$ äquivalent war, bei Anwendung auf (24) zwei weitere Glieder erzeugt; seine Anwendung ist also äquivalent der Multiplikation mit

$$(\sigma, \varrho_3 (\mathfrak{h} - \mathfrak{h}^q) + \varrho_2 \mathfrak{e}^q).$$

Das zweite Glied rührt von dem Exponentialausdruck in (24) her. Es wird also

$$(\sigma, \varrho_3 \mathfrak{e} - \varrho_3 \mathfrak{h})\, \Psi_\varrho = (\sigma, \varrho_3 \mathfrak{e}^q - \varrho_3 \mathfrak{h}^q)\, \Psi_\varrho = 0. \tag{26}$$

Die Gültigkeit von (12) folgt aus (25) und (26). Schließlich ist auch

$$[\mathrm{div}_P \mathfrak{e} + \mu \delta (P - P_q)]\, \Psi = 0 \tag{27}$$

nach (21) und (22).

Eine genau analoge Rechnung kann man anstellen, wenn der Spin in der negativen Z-Richtung orientiert ist. Durch Lorentztransformation kann man dann zur allgemeinsten Lösung für das kräftefreie Elektron übergehen.

Aus Lösungen vom Typus (24), die stationären Zuständen entsprechen, kann man durch Superposition auch Wellenpakete aufbauen und damit dem Eigenfeld (23) des Elektrons eine anschaulichere Bedeutung geben. Wir fügen etwa noch ein äußeres Magnetfeld der Stärke H in Richtung der negativen Z-Achse zum System und setzen dementsprechend an Stelle der Größen Φ_1, Φ_2, Φ_3 die Werte $+\frac{1}{2} H \cdot y + \Phi_1$; $-\frac{1}{2} H x + \Phi_2$; Φ_3 ein. Die Lösung der Diracgleichungen für ein äußeres Magnetfeld ist schon von Rabi* durchgeführt worden. In genauer Analogie zu diesen Rechnungen von Rabi findet man z. B., daß unter denselben Bedingungen, unter denen (24) richtig ist, das Funktional

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{11} &= e^{-i\int a e^q dV} \cdot \Psi^0_{11}(\varphi_k - \varphi^q_k)\, e^{-w H (q_1^2 + q_2^2) + i G^0_3 q_3}, \\ \Psi_{12} &= \Psi_{21} = \Psi_{22} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

* J. Rabi, ZS. f. Phys. **49**, 507, 1928.

einen stationären Zustand im Magnetfeld repräsentiert. (Hier ist $w = \pi e/2hc$ gesetzt.) Durch Superposition gewinnt man das folgende Wellenpaket:

$$\left.\begin{aligned} \Psi_{11} &= e^{-i\int a e^q dV} \cdot \Psi_{11}^0 (\varphi_k - \varphi_k^q)\, e^{-wH(q_1^2+q_2^2)-\frac{(q_3-ct)^2}{\Delta q_3^2}}, \\ \Psi_{21} &= \Psi_{12} = \Psi_{22} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

Hierin bedeutet Δq_3 die Ausdehnung des Pakets in der Z-Richtung. Gleichung (29) stellt einen Vorgang dar, bei dem sich ein Wellenpaket konstanter Größe mit Lichtgeschwindigkeit in der positiven Z-Richtung bewegt. Das dazugehörige elektromagnetische Feld ist in weitem Abstande vom Paket im wesentlichen durch (23) gegeben, es ist also nur in den Ebenen $|z - ct| \lesssim \Delta q_3$ merklich von Null verschieden.

Das Einelektronenproblem ließe sich also korrekt ohne unendliche Selbstenergie behandeln, wenn es Lösungen der Vakuumelektrodynamik ohne Nullpunktsenergie gäbe. Leider existieren solche Lösungen nicht. Allerdings kann man die Nullpunktsenergie der Strahlung nach Landau und Peierls* durch formale Kunstgriffe beseitigen. Dabei geht aber die einfache Form der Hamiltonschen Funktion (14) verloren und eine Anwendung dieser Kunstgriffe auf das Einelektronenproblem erweist sich als unmöglich. Eine Lösung der Grundgleichungen (9), (11) und (12) ist also einstweilen nicht gefunden; es ist auch nicht wahrscheinlich, daß man ohne erhebliche Abänderungen der Quantentheorie der Wellenfelder zu einer Lösung gelangen wird. Der Zweck dieser Arbeit war, zu zeigen, daß die Schwierigkeiten der Feldtheorie nicht unmittelbar von der unendlichen Selbstenergie des Elektrons herrühren, daß vielmehr die Grundlagen der Feldtheorie noch einer Abänderung bedürfen.

---

* L. Landau und R. Peierls, ZS. f. Phys. **62**, 188, 1930.

(Mitteilung aus dem Institut der Einstein-Stiftung.)

Zur Phasenanomalie bei einer Kugelwelle.

Von **Johannes Picht** in Potsdam-Neubabelsberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1930.)

Es wird gezeigt, daß für die Achsenpunkte einer kreisförmig begrenzten Kugelwelle die Phasenanomalie nicht den Betrag π hat, sondern zwischen 0 und 2π hin und her schwankt.

Eine Kugelwelle endlicher Öffnung läßt sich bekanntlich nach Debye* mathematisch exakt darstellen durch den Integralausdruck

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \int_0^{\vartheta} \int_0^{2\pi} e^{-ikr_P(\cos\vartheta_P \cos\vartheta + \sin\vartheta_P \sin\vartheta \cos(\varphi_P - \varphi))} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi, \quad (1)$$

wo r_P, ϑ_P, φ_P die Polarkoordinaten des Aufpunktes um den Brennpunkt sind (Fig. 1). Ferner ist $k = 2\pi/\lambda$, wo λ die Wellenlänge des Lichtes be-

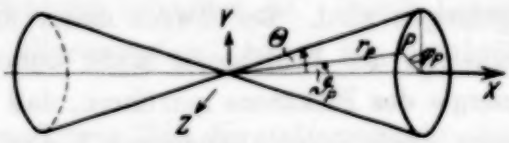


Fig. 1.

deutet. $e^{ivt}\, u_P$ ist als Komponente des Hertzschen Vektors $\mathfrak{Z}$ zu betrachten. *Im Innern des Bündels ergibt sich** für weit *vor dem Brennpunkt* liegende Aufpunkte angenähert:

$$u_P = \frac{e^{ikr_P}}{r_P} \quad (2a)$$

für weit *hinter dem Brennpunkt* gelegene Aufpunkte dagegen

$$u_P = -\frac{e^{-ikr_P}}{r_P}, \quad (2b)$$

während sich außerhalb der geometrisch-optischen Begrenzung des Bündels, d. h. im Schatten, für u_P der Wert Null ergibt.

Eine Ausnahme zu (2a) und (2b) bilden die auf der Achse des (kreisförmig begrenzten) Strahlenbündels gelegenen Aufpunkte. Für diese ergibt sich* *vor dem Brennpunkt* streng:

$$(u_P)_{\vartheta_P = \pi} = \frac{1}{r_P}\,(e^{i\,k\,r_P} - e^{i\,k\,r_P\cos\Theta}) \tag{3a}$$

und *hinter dem Brennpunkt*:

$$(u_P)_{\vartheta_P = 0} = -\frac{1}{r_P}\,(e^{-i\,k\,r_P} - e^{-i\,k\,r_P\cos\Theta}). \tag{3b}$$

Es ist nun in der Literatur** üblich, daß in (2b) und (3b) im Gegensatz zu (2a) und (3a) auftretende —-Zeichen vor dem ganzen Ausdruck als „Phasenanomalie vom Betrage π" zu deuten, da ja $-1 = e^{i\pi}$ ist. Tat-

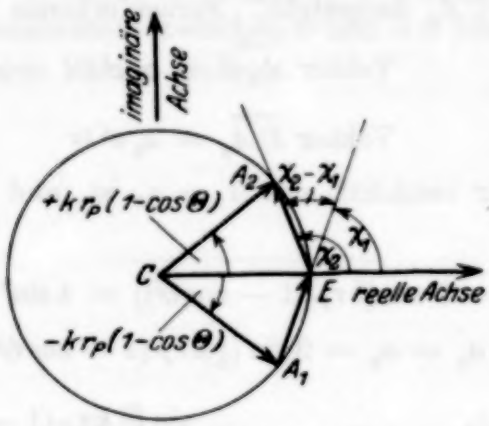


Fig. 2.

sächlich aber ist diese Deutung nur für die Gleichungen (2) einwandfrei zulässig. In den *Achsenpunkten* des Bündels hat die Phasenanomalie *nicht* den Betrag π, sondern ist von wesentlich verwickelterer Art, wie nachfolgend gezeigt werden soll.

Wir schreiben (3a) und (3b) in folgender Form:

$$(u_P)_{\vartheta_P = \pi} = \frac{e^{i\,k\,r_P}}{r_P}\,(1 - e^{-i\,k\,r_P\,(1\,-\,\cos\Theta)}) = a_1\,\frac{e^{i\,k\,r_P}}{r_P}\,e^{i\chi_1} \tag{4a}$$

$$(u_P)_{\vartheta_P = 0} = \frac{e^{-i\,k\,r_P}}{r_P}\,(e^{i\,k\,r_P\,(1\,-\,\cos\Theta)} - 1) = a_2\,\frac{e^{-i\,k\,r_P}}{r_P}\,e^{i\chi_2}. \tag{4b}$$

Betrachten wir nun zwei Aufpunkte auf der Achse des Bündels, von denen der eine ebensoweit vor dem Brennpunkt liegt wie der andere hinter dem Brennpunkt, so sollte zunächst $a_1 = a_2$ sein. Wir werden unten sehen,

* P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **30**, 755, 1909.

** Z. B. M. v. Laue, Enc. d. math. Wiss. V, **24** (Wellenoptik), S. 443; F. Jentzsch, Handb. d. Phys. XVIII, S. 266.

daß dies tatsächlich der Fall ist. Außerdem muß sich eine *normale* Phasenänderung vom Betrage $-2k r_P$ ergeben. Sie bewirkt, daß der Phasenfaktor e^{ikr_P} in (4a) sich beim Übergang zu (4b) in e^{-ikr_P} ändert. Durch diese Änderung ist also die *normale* Phasenänderung restlos erfaßt. Die *anomale* Phasenänderung ist demnach durch den Faktor $e^{i(\chi_2-\chi_1)}$ gegeben, also gleich $\chi_2-\chi_1$. Tragen wir jetzt (Fig. 2) im Einheitskreise von $\overrightarrow{CE}$ aus die Winkel

$$\measuredangle ECA_1 = -kr_P(1-\cos\Theta),$$
$$\measuredangle ECA_2 = +kr_P(1-\cos\Theta)$$

ein, so ist $e^{-ikr_P(1-\cos\Theta)}$ durch den Vektor $\overrightarrow{CA_1}$ und $e^{+ikr_P(1-\cos\Theta)}$ durch den Vektor $\overrightarrow{CA_2}$ dargestellt. Ferner erkennt man sofort, daß

$$\text{Vektor } \overrightarrow{A_1E} = a_1 e^{i\chi_1}$$

und

$$\text{Vektor } \overrightarrow{EA_2} = a_2 e^{i\chi_2}$$

ist. Wir sehen hier zunächst, daß $a_1 = a_2$ ist, und zwar ergibt sich aus dem cos-Satz:

$$a_1^2 = a_2^2 = 2-2\cos\left(kr_P(1-\cos\Theta)\right) = 4\sin^2\frac{kr_P(1-\cos\Theta)}{2}$$

$$a_1 = a_2 = 2\sin\left(\tfrac{1}{2}kr_P(1-\cos\Theta)\right)$$

also

$$\frac{a_1}{r_P} = \frac{a_2}{r_P} = k(1-\cos\Theta)\frac{\sin\left(\frac{1}{2}kr_P(1-\cos\Theta)\right)}{\frac{1}{2}kr_P(1-\cos\Theta)}. \tag{5}$$

Ferner ist

$$\chi_1 = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2}kr_P(1-\cos\Theta) \tag{6a}$$

$$\chi_2 = \frac{\pi}{2} + \frac{1}{2}kr_P(1-\cos\Theta) \tag{6b}$$

so daß die anomale Phasenänderung in den Achsenpunkten den Wert hat:

$$\chi_2-\chi_1 = kr_P(1-\cos\Theta) = 2\pi\frac{r_P}{\lambda}(1-\cos\Theta). \tag{7}$$

Sie ist also proportional zu r_P und schwankt zwischen den Werten 0 und 2π hin und her.

Aus (4), (5) und (6) erhalten wir wegen $e^{i\frac{\pi}{2}} = i$:

$$(u^P)_{\vartheta_P=\pi} = ik(1-\cos\Theta)\frac{\sin\left(\frac{1}{2}kr_P(1-\cos\Theta)\right)}{\frac{1}{2}kr_P(1-\cos\Theta)}e^{ikr_P\,1/2\,(1+\cos\Theta)} \tag{8a}$$

$$(u_P)_{\vartheta_P=0} = ik(1-\cos\Theta)\frac{\sin\left(\frac{1}{2}kr_P(1-\cos\Theta)\right)}{\frac{1}{2}kr_P(1-\cos\Theta)}e^{-ikr_P\,1/2\,(1+\cos\Theta)} \tag{8b}$$

Lassen wir $\Theta \to 0$ gehen, d. h. $\cos\Theta \to 1$, blenden wir also das Bündel fast vollständig ab, so verschwindet die Phasenanomalie in den Achsenpunkten. Betrachten wir z. B. eine Kugelwelle, die etwa 100 m vor Erreichen des Brennpunktes durch eine Blende von 1 cm Durchmesser abgeblendet sei, so ist klar, daß in diesem Falle die Phasenanomalie nahezu verschwinden muß, da eine so stark abgeblendete Kugelwelle keinen eigentlichen Brennpunkt mehr besitzen kann, sondern sich angenähert wie eine ebene Welle verhalten muß.

Eine ganz ähnliche Phasenanomalie wie für die Achsenpunkte einer kreisförmig begrenzten Kugelwelle ergibt sich auch für die Achsenpunkte eines kreisförmig begrenzten Strahlenbündels mit sphärischer Aberration. Auch dort schwankt — wenigstens in größerer Entfernung von den Brennflächen — die Phasenanomalie zwischen 0 und 2π hin und her. Wir begnügen uns mit diesem kurzen Hinweis.

Über die natürliche Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oszillators.

Von **V. Weisskopf** in Göttingen und **E. Wigner** in Princeton N. Y.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1930.)

Die in einer vorangehenden Arbeit* durchgeführte Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie wird auf zwei Spezialfälle erweitert, die in l. c. nicht behandelt werden konnten. Dabei ergab sich, daß die Breite der Linie eines harmonischen Oszillators mit der nach der klassischen Theorie berechneten vollkommen übereinstimmt.

1. In einer vorangehenden Arbeit* wurde die natürliche Breite der Spektrallinien nach der Diracschen Lichttheorie berechnet. Es ergab sich dabei, daß die *Gestalt* der Linie durch die Formel

$$J(\nu)\,d\nu = \frac{(\gamma^Q + \gamma^U)\,d\nu}{\frac{1}{4}(\gamma^Q + \gamma^U)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_U^Q)^2} \tag{1}$$

gegeben ist, wo $J(\nu)\,d\nu$ die Intensität der Strahlung mit der Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$ bedeutet, $\gamma^Q + \gamma^U$ die Halbwertsbreite der Linie und ν_U^Q ihr Schwerpunkt ist. Die Breite $\gamma^Q + \gamma^U$ der Linie setzt sich additiv aus den Breiten γ^Q und γ^U des oberen Q und unteren U der beiden Niveaus der Linie zusammen; diese Breiten sind die Summen der jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten, die aus dem betreffenden Niveau nach unten (zu Zuständen mit niedriger Energie) ausgehen.

$$\gamma^Q = \sum_A \gamma_A^Q; \quad \gamma^U = \sum_A \gamma_A^U, \tag{2}$$

wo γ_A^Q bzw. γ_A^U die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den beiden Niveaus $Q \to A$ bzw. $U \to A$ bedeuten. Die Summation ist im ersten Falle über alle Niveaus, deren Energie kleiner als die des Niveaus Q ist, im zweiten Falle über alle Niveaus, deren Energie kleiner als die von U ist, zu erstrecken.

---

* V. Weisskopf und E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930.

Bei der Ableitung wurde vorausgesetzt, daß die Breite der Niveaus an und für sich klein ist, d. h. gegen die Frequenzen der Linien (und auch gegen deren Differenzen) vernachlässigt werden kann, was durch die Kleinheit der Feinstruktur konstant bedingt ist. (In das Verhältnis von Breite und Frequenz der Linien geht die Feinstrukturkonstante in der vierten Potenz ein.) Deshalb gilt die Formel (1) nur für solche Frequenzen, deren Abstand $\nu - \nu_U^Q$ von der Linienmitte klein gegen die Frequenz ν_U^Q oder auch gegen die Differenz zweier hintereinander ausgestrahlter Frequenzen ist. Beim Oszillator, bei dem die Frequenzen alle gleich sind, ist dies nicht zu erfüllen und es ist in der Tat zu erwarten — wie schon W. Pauli betont hat* —, daß für diesen die Formeln (1), (2) nicht gültig sind.

Die Voraussetzung, daß $\nu - \nu_U^Q$ klein gegen die Differenz zweier hintereinander ausgestrahlter Frequenzen ist, war notwendig, weil bei der

Fig. 1.

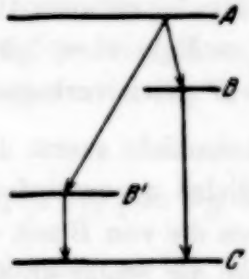


Fig. 2.

Ableitung der Formeln (1) und (2) angenommen werden mußte, daß *dieselbe* Zustandskonfiguration nicht über zwei verschiedene Wege entstehen kann. Es mögen z. B. drei Niveaus A, B, C übereinanderliegen, wobei die Energiedifferenzen $E_A - E_B$ und $E_B - E_C$ einander gleich sind (Fig. 1). Es kann dann von der Konfiguration „Atom in A, kein Lichtquant vorhanden" die Konfiguration „Atom in C, je ein Lichtquant mit den Frequenzen ν und ν' auf zwei Wegen erreicht werden, nämlich erstens über die Konfiguration „Atom in B, ein Lichtquant mit der Frequenz ν vorhanden" und zweitens über „Atom in B, ein Lichtquant mit der Frequenz ν' vorhanden". Beide Wege haben ungefähr gleich große Wahrscheinlichkeiten. Wenn dagegen $E_A - E_B$ wesentlich von $E_B - E_C$ verschieden ist, wie das l. c. vorausgesetzt wurde, so liegt in den allermeisten Fällen [jedenfalls im Gültigkeitsbereich der Formeln (1) und (2)] ν sehr nahe bei $1/h\,(E_A - E_B)$ und ν' sehr nahe bei $1/h\,(E_B - E_C)$ oder umgekehrt. Da der Zwischenzustand, bei dem das Atom in B ist, in den allermeisten Fällen ein Licht-

* W. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., Bd. XXIII.

quant enthält, dessen Frequenz in der Nähe von $1/h\,(E_A - E_B)$ liegt, ist er durch den Endzustand praktisch eindeutig determiniert, was l. c. vorausgesetzt worden ist.

In der vorliegenden Note werden zwei Fälle behandelt werden. *Erstens* der Fall des Niveauschemas der Fig. 1, wobei aber im Gegensatz zur genannten Arbeit vorausgesetzt wird, daß die Differenz der beiden Frequenzen $1/h\,(E_A - E_B)$ und $1/h\,(E_B - E_C)$ in der Größenordnung der Linienbreite liegt (der Übergang $A \to C$ ist verboten). Als zweites Beispiel wird der Fall behandelt, bei dem von A aus C auf zwei Wegen erreichbar ist, und zwar über ein Niveau B und über ein zweites Niveau B', wobei jedoch $E_A - E_B \sim E_{B'} - E_C$ sein soll (Fig. 2). [Dieser Fall war in l. c. auch von der Behandlung ausgeschlossen, weil dabei wieder eine bestimmte Konfiguration auf zwei verschiedene Weisen erreichbar ist, nämlich die Konfiguration: Atom in C, zwei Lichtquanten der Frequenz $\nu \sim 1/h\,(E_A - E_B)$, $\nu' \sim 1/h\,(E_B - E_C)$ vorhanden]. Die Übergänge $A \to C$, $B \to B'$ seien verboten.

2. Wir behandeln zuerst den Fall der Fig. 1. Normieren wir, um die Formeln möglichst zu vereinfachen, die Energie des Zustandes A auf Null und bezeichnen die von B mit $-h\nu_B$, die von C mit $-h\nu_C$. Die Wellenfunktion sei an der Stelle, an der das Atom im Zustand A und kein Lichtquant da ist, wieder* a, an der Stelle, an der das Atom im Zustand B und die ϱ-te Eigenschwingung besetzt ist, mit b_ϱ, und schließlich an der Stelle, an der das Atom im Zustand C und ein Lichtquant in der ϱ-ten und eines in der σ-ten Eigenschwingung ist, mit $c_{\varrho\sigma}$ bezeichnet.

Es ist immer

$$c_{\varrho\sigma} = c_{\sigma\varrho}. \tag{3}$$

Die Diracschen Gleichungen lauten unter Vernachlässigung der „abnormen Übergänge“:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a}{\partial t} = \sum_\varrho h w^{(\varrho)}_{AB} b_\varrho, \tag{4a}$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial b_\varrho}{\partial t} = h(\nu_\varrho - \nu_B) b_\varrho + h w^{(\varrho)}_{BA} \cdot a + \sum_\sigma h w^{(\sigma)}_{BC} c_{\varrho\sigma}, \tag{4b}$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial c_{\varrho\sigma}}{\partial t} = h(\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_C) c_{\varrho\sigma} + h w^{(\varrho)}_{CB} b_\sigma + h w^{(\sigma)}_{CB} b_\varrho. \tag{4c}$$

---

* Siehe W. Weisskopf und W. Wigner, l. c. S. 58.

Die beiden ersten Gleichungen entsprechen genau den Gleichungen (23a) und (23b) von l. c., in (4c) tritt gegenüber (23c) ein neues Glied auf, was der Tatsache entspricht, daß die Konfiguration mit dem ϱ-ten und σ-ten Lichtquant sowohl aus der Konfiguration mit dem ϱ ten, als auch aus der Konfiguration mit dem σ ten Lichtquant (und dem Atom in B) entstehen kann, während l. c. die eine dieser Wahrscheinlichkeiten sehr klein war und vernachlässigt wurde. Mit ν_ϱ ist wieder die Frequenz des ϱ-ten Lichtquants, mit $w^{(\varrho)}_{AB}$ usw. sind die Matrixelemente*

$$w^{(\varrho)}_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2\pi h \nu_\varrho}} \sum_k \int u_A^* \frac{h}{2\pi i m} \Big(\mathfrak{A}_{\varrho x}(x_k, y_k, z_k) \frac{\partial u_B}{\partial x_k} + \mathfrak{A}_{\varrho y}(x_k, y_k, z_k) \frac{\partial u_B}{\partial y_k} + \mathfrak{A}_{\varrho z}(x_k, y_k, z_k) \frac{\partial u_B}{\partial z_k} \Big) \tag{5}$$

bezeichnet. In (5) ist u_A bzw. u_B die zum stationären Zustand A bzw. B gehörige normierte Eigenfunktion im Konfigurationsraum des Atoms, $\mathfrak{A}_{\varrho x}$, $\mathfrak{A}_{\varrho y}$, $\mathfrak{A}_{\varrho z}$ die Komponenten des Vektorpotentials $\mathfrak{A}_\varrho$ der ϱ-ten Hohlraumeigenschwingung, so normiert, daß

$$\int\int\int \{\mathfrak{A}_{\varrho x}(x\,y\,z)^2 + \mathfrak{A}_{\varrho y}(x\,y\,z)^2 + \mathfrak{A}_{\varrho z}(x\,y\,z)^2\}\, dx\, dy\, dz = 1. \tag{5a}$$

Die Integration ist in (5a) über den Hohlraum, in (5) über den Konfigurationsraum des Atoms zu erstrecken, x_k, y_k, z_k sind die Cartesischen Koordinaten des k-ten Elektrons, die Summation in (5) ist über alle Teilchen zu erstrecken.

Unsere Aufgabe wird also zunächst die Auflösung der Gleichungen (4) sein. Es werde nochmals betont, daß die „abnormalen Übergänge" auch hier vernachlässigt werden, ihre Berücksichtigung wäre auch keineswegs einfach, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach sogar unmöglich, weil das Diracsche Gleichungssystem ohne Vernachlässigungen wegen des unendlich kleinen Elektronenradius divergiert.

Zur Auflösung des Gleichungssystems (4) versuchen wir wieder folgenden Ansatz:

$$a = e^{-2\pi \Gamma^A t}, \tag{6a}$$

$$b_\varrho = \beta_\varrho\,(e^{-2\pi \Gamma^A t} - e^{-2\pi \Gamma^B_\varrho t}), \tag{6b}$$

$$c_{\varrho\sigma} = \zeta_{\varrho\sigma} e^{-2\pi \Gamma^A t} + \eta_{\varrho\sigma} e^{-2\pi \Gamma^B_\varrho t} + \eta_{\sigma\varrho} e^{-2\pi \Gamma^B_\sigma t} - (\zeta_{\varrho\sigma} + \eta_{\varrho\sigma} + \eta_{\sigma\varrho})\, e^{-2\pi \Gamma^C_{\varrho\sigma} t}, \tag{6c}$$

* Siehe l. c., Formel (12a).

wo wegen (3) noch

$$\zeta_{\varrho\sigma} = \zeta_{\sigma\varrho}; \qquad \Gamma^C_{\varrho\sigma} = \Gamma^C_{\sigma\varrho} \tag{7}$$

gilt.

Die Gleichung (4c) ergibt dann, ebenso wie früher:

$$i\zeta_{\varrho\sigma}\Gamma^A = (\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_C)\,\zeta_{\varrho\sigma} + w^{(\varrho)}_{CB}\beta_\sigma + w^{(\sigma)}_{CB}\beta_\varrho, \tag{8ζ}$$

$$i\eta_{\varrho\sigma}\Gamma^B_\varrho = (\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_C)\,\eta_{\varrho\sigma} + w^{(\sigma)}_{CB}\beta_\varrho, \tag{8η}$$

$$i\Gamma^C_{\varrho\sigma} = \nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_C. \tag{8Γ}$$

Man kann mit Hilfe dieser Gleichungen $\zeta_{\varrho\sigma}$, $\eta_{\varrho\sigma}$ und $\Gamma^C_{\varrho\sigma}$, also $c_{\varrho\sigma}$ durch die β_ϱ, Γ^B_ϱ, Γ^A ausdrücken. Will man aber die für (4b) notwendige Summe $\sum_\sigma w^{(\varrho)}_{BC} c_{\varrho\sigma}$ berechnen, so geht das nicht in derselben einfachen Weise, wie es l. c. geschah, da im Ausdruck für $\sigma_{\varrho\sigma}$ neben β_ϱ auch β_σ vorkommt, das man nicht vor das Summenzeichen herausziehen kann. Es ist

$$\begin{aligned}
&\sum_\sigma w^{(\sigma)}_{BC}\, c_{\varrho\sigma} \\
&= \sum_\sigma w^{(\sigma)}_{BC}\, \frac{w^{(\sigma)}_{CB}\beta_\varrho + w^{(\varrho)}_{CB}\beta_\sigma}{i\Gamma^A + \nu_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma}\,(e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_C)t}) \\
&+ \sum_\sigma w^{(\sigma)}_{BC}\, \frac{-w^{(\sigma)}_{CB}\beta_\varrho}{i\Gamma^B_\varrho + \nu_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma}\,(e^{-2\pi\Gamma^B_\varrho t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_C)t}) \\
&+ \sum_\sigma w^{(\sigma)}_{BC}\, \frac{-w^{(\varrho)}_{CB}\beta_\sigma}{i\Gamma^B_\sigma + \nu_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma}\,(e^{-2\pi\Gamma^B_\sigma t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_C)t}).
\end{aligned} \tag{9}$$

Wir helfen uns so, daß wir nur die Glieder, in denen β_ϱ vorkommt, berechnen. Wir werden nämlich am Ende zeigen können, daß die Summen in (9), in denen β_σ vorkommt, verschwinden. Für die ersteren ergibt sich aber nach (18) l. c.:

$$\sum_\sigma w^{(\sigma)}_{BC}\, c_{\varrho\sigma} = i\Gamma^B_C\,\beta_\varrho\,(e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{-2\pi\Gamma^B_\varrho t}) \tag{10}$$

mit $\Gamma^B_C = \gamma^B_C/4\pi$. Wir können nunmehr (10) in (4b) einsetzen und erhalten nach (6) in ähnlicher Weise:

$$i\beta_\varrho\Gamma^A = (\nu_\varrho - \nu_B)\,\beta_\varrho + w^{(\varrho)}_{BA} + i\Gamma^B_C\,\beta_\varrho, \tag{11β}$$

$$i\Gamma^B_\varrho = (\nu_\varrho - \nu_B) + i\Gamma^B_C = \frac{i}{4\pi}\gamma^B_C + \nu_\varrho - \nu_B, \tag{11Γ}$$

worin nur noch Γ^A unbekannt ist, das offenbar aus (4a) berechnet werden muß. Zu diesem Zwecke brauchen wir wieder die Summe

$$\sum_{\varrho} w^{(\varrho)}_{AB}\, b_\varrho = \sum_{\varrho} |\, w^{(\varrho)}_{AB}\,|^2\, \frac{e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{-2\pi[\Gamma^B_C + i(\nu_B - \nu_\varrho)]t}}{i(\Gamma_A - \Gamma^B_C) - \nu_\varrho + \nu_B},$$

was in entsprechender Weise

$$\sum_{\varrho} w^{(\varrho)}_{AB}\, b_\varrho = i\Gamma^A_B\, e^{-2\pi\Gamma^A t} \tag{12}$$

mit $\Gamma^A_B = \gamma^A_B/4\pi$ ergibt. Daher ist auch (4c) identisch erfüllt, wenn man $\Gamma^A = \Gamma^A_B$ setzt.

Damit haben wir — allerdings unter der Voraussetzung, daß die Summe der Glieder mit β_σ in (9) verschwindet — die Gleichungen (4) gelöst. Um noch dieses zu verifizieren, berechnen wir:

$$X = \sum_{\sigma} w^{(\sigma)}_{BC}\, w^{(\varrho)}_{CB}\, \frac{\beta_\sigma}{\Gamma^A + \nu_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma}\, (e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_C)t})$$
$$- \sum_{\sigma} w^{(\sigma)}_{BC}\, w^{(\varrho)}_{CB}\, \frac{\beta_\sigma}{i\Gamma^B_\varrho + \nu_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma}\, (e^{-2\pi\Gamma^B_\sigma t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_C)t}).$$

Setzt man hierzu für Γ^B_σ und β_σ nach (11) ihre Werte ein, so erhält man:

$$X = \sum_{\sigma} w^{(\sigma)}_{BC}\, w^{(\varrho)}_{CB}\, w^{(\sigma)}_{BA} \left(\frac{e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho + \nu_\varrho - \nu_C)t}}{(i\Gamma^A + \nu_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma)(i\Gamma^A - \nu_\sigma + \nu_B - i\Gamma^B_C)} \right.$$
$$\left. - \frac{e^{-2\pi(\Gamma^B_C + i(\nu_B - \nu_\sigma))t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_C)t}}{(i\Gamma^B_C - \nu_B + \nu_C - \nu_\varrho)(i\Gamma^A - \nu_\sigma + \nu_B - i\Gamma^B_C)} \right). \tag{13}$$

Wenn der Hohlraum sehr groß ist, liegen die Frequenzen ν_σ sehr dicht, so daß man die Summe (13) durch ein Integral

$$X = w^{(\varrho)}_{CB} \left(\int F(\nu)\, \frac{e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho + \nu - \nu_C)t}}{(i\Gamma^A + \nu_C - \nu_\varrho - \nu)(i\Gamma^A - \nu + \nu_B - i\Gamma^B_C)}\, d\nu \right.$$
$$\left. - \int F(\nu)\, \frac{e^{-2\pi(\Gamma^B_C + i(\nu_B - \nu))t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho + \nu - \nu_C)t}}{(i\Gamma^B_C - \nu_B + \nu_C - \nu_\varrho)(i\Gamma^A - \nu + \nu_B - i\Gamma^B_C)}\, d\nu \right) \tag{14}$$

ersetzen kann, worin

$$F(\nu)\, d\nu = \sum_{\nu_\sigma = \nu}^{\nu + d\nu} w^{(\sigma)}_{BC}\, w^{(\sigma)}_{AB}$$

ist [vgl. Gleichung (17) in l. c.]. Nun hat der Koeffizient von $F(\nu)$ in (14) für

$$\nu \approx \nu_C - \nu_\varrho \approx \nu_B \approx \nu_C - \nu_B$$

ein sehr scharfes Maximum, so daß man in $F(\nu)$ für $\nu = \nu_B$ setzen darf. Es bleibt dann nur noch

$$\int d\nu \frac{e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho - \nu_C + \nu)t}}{(i\Gamma^A + \nu_C - \nu_\varrho - \nu)(i\Gamma^A + \nu_B - i\Gamma_C^B - \nu)}$$
$$- \int d\nu \frac{e^{-2\pi(\Gamma_C^B + i(\nu_B - \nu))t} - e^{-2\pi i(\nu_\varrho - \nu_C + \nu)t}}{(i\Gamma_C^B - \nu_B + \nu_C - \nu_\varrho)(i\Gamma^A + \nu_B - i\Gamma_C^B - \nu)} \quad (15)$$

zu berechnen. Dies läßt sich mit Hilfe komplexer Integration sehr leicht ausführen, wobei man die beiden Fälle $\Gamma_C^B < \Gamma^A$ und $\Gamma_C^B > \Gamma^A$ getrennt behandeln muß. Das Resultat ist natürlich in beiden Fällen dasselbe, nämlich Null. Da die Ausführung der Rechnung trotz ihrer Einfachheit ziemlich viel Platz beanspruchen würde, werde darauf verzichtet.

3. Nach sehr langer Zeit ist das Atom, wie auch die Formeln zeigen, sicher im Zustand C. Die Wahrscheinlichkeit, daß dann die ϱ-te und σ-te Eigenschwingung besetzt sein soll, ist $|c_{\varrho\sigma}|^2$ für $t = \infty$. Es ergibt sich hierfür nach etwas Rechnung:

$$c_{\varrho\sigma}(\infty) = -\zeta_{\varrho\sigma} - \eta_{\varrho\sigma} - \eta_{\sigma\varrho}$$
$$= \frac{w_{CB}^{(\varrho)} w_{BA}^{(\sigma)}}{(i\Gamma^A - \nu_\varrho - \nu_\sigma + \nu_C)(i\Gamma_C^B - \nu_\varrho + \nu_C - \nu_B)}$$
$$+ \frac{w_{CB}^{(\sigma)} w_{BA}^{(\varrho)}}{(i\Gamma^A - \nu_\varrho - \nu_\sigma + \nu_B)(i\Gamma_C^B - \nu_\sigma + \nu_C - \nu_B)} \quad (16)$$

$$|c_{\varrho\sigma}(\infty)|^2 = \frac{1}{(\Gamma^A)^2 + (\nu_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma)^2}$$
$$\cdot \frac{\left| w_{CB}^{(\varrho)} w_{BA}^{(\sigma)} (i\Gamma - \nu_\sigma + \nu_C - \nu_B) + w_{CB}^{(\sigma)} w_{BA}^{(\varrho)} (i\Gamma_C^B - \nu_\varrho + \nu_C - \nu_B) \right|^2}{[(\nu_C - \nu_B - \nu_\varrho)^2 + (\Gamma_C^B)^2][(\nu_C - \nu_B - \nu_\sigma)^2 + (\Gamma_C^B)^2]}$$
$$= \frac{1}{[(\Gamma^A)^2 + (\nu_C - \nu_\varrho - \nu_\sigma)^2][(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu_\varrho)^2][(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu_\sigma)^2]}$$
$$\cdot \{ |w_{CB}^{(\varrho)}|^2 |w_{AB}^{(\sigma)}|^2 [(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu_\varrho)^2] + |w_{CB}^{(\sigma)}|^2 |w_{AB}^{(\varrho)}|^2 [(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu_\sigma)^2]$$
$$+ 2R[w_{CB}^{(\varrho)} w_{BA}^{(\varrho)*} w_{BA}^{(\sigma)} w_{CB}^{(\sigma)*}][(\nu_C - \nu_B - \nu_\sigma)(\nu_C - \nu_B - \nu_\varrho) + (\Gamma_C^B)^2] \}, \quad (16a)$$

wo R Realteil bedeutet. Der Ausdruck ist natürlich symmetrisch in ϱ und σ.

Um die Wahrscheinlichkeit $W(\nu, \nu')\, d\nu\, d\nu'$, daß die Frequenz des einen Lichtquants zwischen ν und $\nu + d\nu$, des anderen zwischen ν' und $\nu' + d\nu'$ liegt, zu berechnen, müssen wir $|c_{\varrho\sigma}(\infty)|^2$ über ϱ und σ in einem Frequenzintervall $d\nu$ bzw. $d\nu'$ summieren. Bei dieser Summation darf man für ν_ϱ und ν_σ gleich ν und ν' einsetzen und muß dann nur noch Summen der Gestalt

$$\sum_{\nu_\varrho = \nu}^{\nu + d\nu}{}_{\varrho} w^{(\varrho)}_{Q\,U}\, w^{(\varrho)*}_{Q'\,U'} \tag{17}$$

betrachten. Nehmen wir wieder an, wie das l. c. bei der Berechnung der analogen Summe (17) geschah, daß die Wellenlänge des in Betracht kommenden Lichtes größer als die Atomdimensionen ist, so können wir in (5) für $\mathfrak{A}_\varrho(x_k, y_k, z_k) = \mathfrak{A}_\varrho(x_0, y_0, z_0)$ setzen, wo x_0, y_0, z_0 die Koordinaten des Atommittelpunktes sind. Dann erhält man für

$$\begin{aligned} w^{(\varrho)}_{Q\,U} = \frac{e}{m\sqrt{2\pi h\, \nu_\varrho}} [&\mathfrak{A}_{\varrho x}(x_0\, y_0\, z_0)\, X_{Q\,U} \\ &+ \mathfrak{A}_{\varrho y}(x_0\, y_0\, z_0)\, Y_{Q\,U} + \mathfrak{A}_{\varrho z}(x_0\, y_0\, z_0)\, Z_{Q\,U}], \end{aligned} \tag{18}$$

wo $X_{Q\,U}$, $Y_{Q\,U}$, $Z_{Q\,U}$ die QU-Koeffizienten der Heisenbergschen Matrizen für den Gesamtimpuls des Atoms bedeuten. Setzt man (18) in (17) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \sum_{\nu_\varrho = \nu}^{\nu + d\nu}{}_{\varrho} w^{(\varrho)}_{Q\,U}\, w^{(\varrho)*}_{Q'\,U'} = \frac{e^2}{2\pi m^2 h\, \nu} \frac{8\pi\, \nu^2\, d\nu}{3\, c^3} (&X_{Q\,U}\, X^*_{Q'\,U'} + Y_{Q\,U}\, Y^*_{Q'\,U'} \\ &+ Z_{Q\,U}\, Z^*_{Q'\,U'}), \end{aligned} \tag{17a}$$

weil die gemischten Glieder z. B. $\mathfrak{A}_{\varrho x} \cdot (x_0 y_0 z_0)\, \mathfrak{A}_{\varrho y}(x_0 y_0 z_0)$ für verschiedene ϱ ebenso oft positiv wie negativ sind, so daß ihr Mittelwert verschwindet und die Summe

$$\sum_{\nu_\varrho = \nu}^{\nu + d\nu}{}_{\varrho} \mathfrak{A}_{\varrho x}(x_0\, y_0\, z_0)^2 = \frac{8\pi\, \nu^2\, d\nu}{3\, c^3}$$

ist (l. c. (19)]. Wegen (17a) ist, wenn man den Vektor mit den Komponenten $X_{Q\,U}$, $Y_{Q\,U}$, $Z_{Q\,U}$ mit $P_{Q\,U}$ bezeichnet,

$$\sum_{\nu_\varrho = \nu}^{\nu + d\nu}{}_{\varrho} \sum_{\nu_\sigma = \nu'}^{\nu' + d\nu}{}_{\sigma} w^{(\varrho)}_{C\,B}\, w^{(\varrho)*}_{A\,B}\, w^{(\sigma)*}_{C\,B}\, w^{(\sigma)}_{A\,B} = \frac{4\pi e^2\, \nu\, d\nu}{3 m^2 h c^3} \frac{4\pi e^2\, \nu'\, d\nu}{3 m^2 h c^3} |(P_{C\,B}, P_{A\,B})|^2 \tag{19}$$

rein reell, sein Imaginärteil verschwindet. Berechnet die Wahrscheinlichkeit $W(\nu, \nu')\, d\nu\, d\nu'$, so erhält man mit Hilfe von (19) aus (16a):

$$W(\nu, \nu')\, d\nu\, d\nu' = \sum_{\nu_\varrho = \nu}^{\nu + d\nu} \sum_{\nu_\sigma = \nu'}^{\nu' + d\nu'} |c_{\varrho\,\sigma}(\infty)|^2$$

$$= \frac{4\pi e^2\, \nu\, d\nu}{3 m^2 h c^2} \frac{4\pi e^2\, \nu'\, d\nu'}{3 m^2 h c^3} \left\{ \frac{|P_{CB}|^2 |P_{BA}|^2 [2(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu')^2]}{[(\Gamma_B^A)^2 + (\nu_C - \nu - \nu')^2][(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu)^2][(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu')^2]} \right.$$

$$\left. + \frac{2 |(P_{CB}, P_{BA})|^2 [(\nu_C - \nu_B - \nu)(\nu_C - \nu_B - \nu') + (\Gamma_C^B)^2]}{[(\Gamma_B^A)^2 + (\nu_C - \nu - \nu')^2][(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu)^2][(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu')^2]} \right\}.$$

Wenn man

$$\frac{|(P_{CB}, P_{BA})|^2}{|P_{CB}|^2 |P_{BA}|^2} = \cos^2 \alpha \tag{20}$$

setzt, so erhält man

$$W(\nu, \nu')\, d\nu\, d\nu'$$

$$= \frac{4\pi e^2\, \nu\, d\nu}{3 m^2 h c^3} \frac{4\pi e^2\, \nu'\, d\nu'}{3 m^2 h c^3} \frac{[2(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu')^2] + 2\cos^2\alpha [(\nu_C - \nu_B - \nu)(\nu_C - \nu_B - \nu') + (\Gamma_C^B)^2]}{[(\Gamma_B^A)^2 + (\nu_C - \nu - \nu')^2][(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu)^2][(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu')^2]} d\nu\, d\nu'. \tag{21}$$

Wie man sieht, läßt diese allgemeine Formel keine so einfache Deutung mehr zu, als dies bei der entsprechenden Formel (29) l. c. mit Hilfe der Vorstellung der Niveaubreite möglich war.

Sind ν_B und $\nu_C - \nu_B$ wesentlich verschieden ($|\nu_C - 2\nu_B| \gg \Gamma^A, \Gamma_C^B$), so ist der Nenner von (21) dann besonders klein, wenn entweder $\nu \cong \nu' \cong \nu_C - \nu_B$ oder wenn $\nu' \cong \nu_C - \nu_B$ und $\nu + \nu' \cong \nu_C$, d. h. $\nu \cong \nu_B$ (oder auch

wenn $\nu \cong \nu_C - \nu_B$ und $\nu' \cong \nu_B$) ist. Der Wert des ganzen Ausdrucks ist jedoch an der ersten Stelle klein, nämlich

$$\frac{4\pi e^2 \nu\, d\nu}{3 m^2 h c^3} \frac{4\pi e^2 \nu'\, d\nu'}{3 m^2 h c^3} \frac{(\Gamma_C^B)^2 (2 + 2\cos^2\alpha)}{[(\Gamma_B^A)^2 + (\nu_C - 2\nu_B)^2]},$$

während er für $\nu' = \nu_C - \nu_B$, $\nu = \nu_B$ den Wert

$$\frac{4\pi e^2 \nu\, d\nu}{3 m^2 h c^3} \frac{4\pi e^2 \nu'\, d\nu'}{3 m^2 h c^3} \frac{1}{(\Gamma^A)^2 (\Gamma_C^B)^2}$$

annimmt. (Für $\nu = \nu_C - \nu_B$, $\nu' = \nu_B$ gilt natürlich dasselbe.) Es genügt daher, $W(\nu, \nu')\, d\nu\, d\nu'$ bloß in der Nähe dieser Stelle zu untersuchen. Vernachlässigt man Γ_C^B, $\nu - \nu_B$ und $\nu' - \nu_C + \nu_B$ neben $\nu_C - 2\nu_B$ und beachtet die Definition von

$$\Gamma_U^Q = \frac{4\pi e^2 (\nu_Q - \nu_U)}{3 m^2 h c^3} |P_{QU}|^2,$$

so erhält man

$$W(\nu, \nu')\, d\nu\, d\nu' = \Gamma_C^B \Gamma_B^A \frac{d\nu\, d\nu'}{[(\Gamma_B^A)^2 + (\nu_C - \nu - \nu')^2][(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu')^2]},$$

also einen der Formel (29a) l. c. äquivalenten Ausdruck, was ja auch ganz natürlich ist, da $\nu_C - \nu_B \neq \nu_B$ eben bedeutet, daß die Frequenzen der beiden Linien $B \to C$ und $A \to B$ ungleich sind.

Setzt man dagegen, wie das bei dem rein harmonischen Oszillator der Fall ist, $\nu_C = 2\nu_B$, so ergibt sich:

$$W(\nu, \nu')\, d\nu\, d\nu'$$

$$= \Gamma_C^B \Gamma_B^A \frac{2(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_B - \nu)^2 + (\nu_B - \nu')^2] + 2\cos^2\alpha[(\nu_B - \nu)(\nu_B - \nu') + (\Gamma_C^B)^2]}{[(\Gamma_B^A)^2 + (\nu_C - \nu - \nu')^2]\,[(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_B - \nu)^2]\,[(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_B - \nu')^2]} d\nu\, d\nu',$$

ein Ausdruck, der noch von $\cos\alpha$ abhängt. Ist $\cos\alpha = 1$ und $\Gamma_B^A = 2\Gamma_C^B$, wie dies bei dem Oszillator der Fall ist, so vereinfacht sich diese Formel:

$$W(\nu, \nu')\, d\nu\, d\nu' = \frac{(\Gamma_B^A)^2\, d\nu\, d\nu'}{[(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_B - \nu)^2]\,[(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_B - \nu')^2]}. \quad (21a)$$

In diesem Falle sind also die Frequenzen der beiden Lichtquanten voneinander unabhängig und die Breite der ganzen Linie entspricht der Übergangswahrscheinlichkeit $\gamma_C^B = 4\pi\Gamma_C^B$ von B nach C; die Breite der Linie ist also ebenso groß, wie es die klassische Theorie verlangt. Würden auch in diesem Falle die Formeln von l. c. gelten, so wäre die Breite der Linie $A \to B$ $2 + 1 = 3$mal so groß wie die von B nach C, im Widerspruch zu allem, was man erwarten muß. Ist $\Gamma_B^A \neq 2\Gamma_C^B$, d. h. stehen

die beiden Übergangswahrscheinlichkeiten nicht im richtigen Verhältnis, so wird die Linie sofort wesentlich breiter, ebenso, wenn $\cos\alpha \neq 1$ ist, was man so deuten kann, daß die beiden Schwingungen $A \to B$ und $B \to C$ nicht in Phase oder nicht in derselben Raumrichtung verlaufen. Es ist vielleicht noch interessant, zu bemerken, daß die klassische Formel für die Breite der Linie des Oszillators zur Voraussetzung hat, daß man die Dimension des Oszillators gegen die Wellenlänge vernachlässigen kann und demgemäß nur für Frequenzen $\nu < mc^2/h$ gilt, also solange die Wellenlänge größer als der Elektronenradius (Feinstrukturkonstante) ist.

Weiter ist bemerkenswert, daß schon bei einem nur ganz wenig unharmonischen Oszillator die Ehrenfestsche Vorstellung (siehe l. c.) in Kraft tritt. Dies widerspricht natürlich keineswegs dem Korrespondenzprinzip. Die klassische Theorie verlangt ja ein kontinuierliches Spektrum, das sich von ν_B bis $\nu_C - \nu_B$ erstrecken sollte. Statt dessen findet man zwei Linien bei ν_B und $\nu_C - \nu_B$, über deren Breiten die klassische Theorie keine Voraussage machen kann. Die Quantennatur macht die Linien eben doch noch viel schärfer, als sie nach der klassischen Theorie sein sollten.

Wir wollen noch die Breite des Zustandes A berechnen, d. h. die Wahrscheinlichkeit $W(\varepsilon)\,d\varepsilon$, daß die Gesamtenergie des Systems, wenn das Atom im Zustand A und kein Lichtquant da ist, zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegen soll. Da die Energiestatistik im Laufe der Zeit unverändert bleibt, können wir sie für den Endzustand berechnen. In diesem ist nämlich keine Wechselwirkungsenergie zwischen Licht und Atom mehr da, und die Gesamtenergie ist die Energie $-h\nu_C$ des Atoms plus die Energie $h\nu + h\nu'$ der beiden Lichtquanten

$$\varepsilon = h(\nu + \nu' - \nu_C).$$

Drücken wir ν' mit Hilfe von ε aus und integrieren über alle möglichen Werte von ν, so erhalten wir die Wahrscheinlichkeit $W(\varepsilon)$ für die Gesamtenergie ε

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{h}\int W(\nu, \varepsilon/h - \nu + \nu_C)\,d\nu$$

$$= \frac{\Gamma_C^B\,\Gamma_B^A}{h}\int_0^{+\infty} \frac{[2(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu)^2 + (\nu_B + \varepsilon/h - \nu)^2] + 2\cos^2\alpha[(\nu_C - \nu_B - \nu)(\nu_B + \varepsilon/h - \nu) + (\Gamma_C^B)^2]}{[(\Gamma_B^A)^2 + \varepsilon^2/h^2]\,[(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_B + \varepsilon/h - \nu)^2]\,[(\Gamma_C^B)^2 + (\nu_C - \nu_B - \nu)^2]}\,d\nu. \quad (22)$$

Die Integration kann man am besten auf komplexem Wege ausführen. Da der Nenner für $|\nu| \to \infty$ wie $|\nu|^4$, der Zähler aber nur wie $|\nu|^2$ unendlich wird, kann man sowohl um die obere wie auch um die untere

komplexe Halbebene integrieren. Nach etwas umständlicher Rechnung erhält man

$$W(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{1}{h}\,\frac{d\varepsilon\,\gamma^A}{(\frac{1}{2}\gamma^A)^2 + 4\pi^2\varepsilon^2}, \tag{23}$$

also einen Ausdruck, der von $\cos\alpha$ wie auch von $\nu_C - 2\nu_B$ unabhängig und mit (4) l. c. identisch ist. Die Breite des Energieniveaus ist also auch in dem hier behandelten allgemeineren Falle so groß, wie sie l. c. gefunden wurde. Die Tatsache, daß die Breite der Linien doch nicht immer mit der aus der Ehrenfestschen Vorstellung gegebenen übereinstimmt, rührt daher, daß eine merkwürdige Kopplung zwischen den aufeinander folgenden Zuständen herrscht, wenn es zwei Möglichkeiten der Aufeinanderfolge mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit gibt. Dies macht es auch wahrscheinlich, daß die Breite einer Linie, die in A endet, deren Frequenz aber nicht mit ν_B übereinstimmt, nach (1) zu berechnen ist. Für die Linienbreite eines harmonischen Oszillators ist natürlich immer, auch bei höheren Anregungen als der hier berechneten, (21a) mit entsprechend mehreren Faktoren im Nenner zu erwarten, was eine von der Anregung unabhängige Linienbreite ergibt.

4. L. c. wurde noch bemerkt, daß die dort mitgeteilten Rechnungen auch für den Fall eines Niveauschemas wie das der Fig. 2 einer Modifikation bedürfen, sobald nicht angenommen werden kann, daß der Sprung $A \to B$ wesentlich verschieden von $B' \to C$ ist, d. h. sobald $-\nu_B \approx \nu_{B'} - \nu_C$, $-\nu_{B'} \approx \nu_B - \nu_C$ ist. Die Rechnung, die ebenso wie für das Schema der Fig. 1 ausgeführt werden kann, lehrt jedoch, daß das Resultat von l. c. für diesen Fall nicht verändert wird.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. IX.

Supraleitfähigkeit von Carbiden und Nitriden.

Von **W. Meissner** und **H. Franz** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1930.)

Über die Supraleitfähigkeit einer größeren Zahl von Carbiden und Nitriden ist schon kurz berichtet worden*. Im folgenden sind die Messungsergebnisse für verschiedene Verbindungen genauer mitgeteilt und nähere Angaben über die Herstellung und Messung der erforderlichen Temperaturen gemacht. Ferner werden einige Schlußfolgerungen aus den erhaltenen Resultaten gezogen. Sämtliche untersuchten Verbindungen wurden uns von Herrn Dr. Friederich (Osram-Gesellschaft) zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle vielmals danken möchten. Herr Dr. Noddack hatte die Freundlichkeit, die untersuchten Proben zum Teil röntgenographisch zu analysieren. Natürlich werden durch diese Analyse die leichteren Elemente, etwa unterhalb der Ordnungszahl 22, nicht erfaßt; doch standen uns in dieser Beziehung die chemischen Analysen ergänzend zur Verfügung, die Herr Dr. Friederich an den Materialien teilweise schon vorgenommen hat.

1. Meßanordnung.

Die auf den Widerstand hin zu untersuchenden Proben waren zwischen Glimmerblättchen montiert; Strom und Spannungsdrähte zur Messung mit dem Kompensationsapparat waren nur mit Neusilberfedern angeklemmt.

Die Proben wurden in den Heliumverflüssiger selbst eingebaut. Unterhalb 4,5° abs. wurden die Temperaturen aus dem Dampfdruck des flüssigen Heliums, in dem sich die Widerstände befanden, ermittelt. Der Dampfdruck wurde statisch mit einem Dampfdruckthermometer bestimmt. Die Sprungpunkte der untersuchten Verbindungen lagen teilweise oberhalb des Sprungpunktes des Bleies, also in einem Gebiet, in dem flüssiges Helium nicht mehr verwendet werden kann. Die Widerstände befanden sich dann vielmehr im gasförmigen Helium. Sie waren außerdem, um Temperaturunterschiede

* W. Meissner u. H. Franz, Naturwissensch. **18**, 418—419, 1930. W. Meissner, Vortrag auf der Hauptversammlung des deutschen Kältevereins, Stuttgart, 5. Juni 1930. ZS. f. ges. Kälteind. **37**, 174, 1930.

nach Möglichkeit zu vermeiden, mit einer Kupferhülle umgeben. Das gasförmige Helium wurde mit Hilfe des Heliumverflüssigers bis zur gewünschten Temperatur auf folgende Weise abgekühlt: Der Druck vor dem Entspannungsventil und die Menge des pro Zeiteinheit entspannten Heliums wurden so gewählt, daß gerade der Kälteverlust gedeckt und so die gewünschte Temperatur nahezu konstant gehalten wurde.

Die Messung der Temperatur oberhalb 7,3° abs. erfolgte mit Hilfe eines Blei-Widerstandsthermometers. Dieses wurde am Sprungpunkt

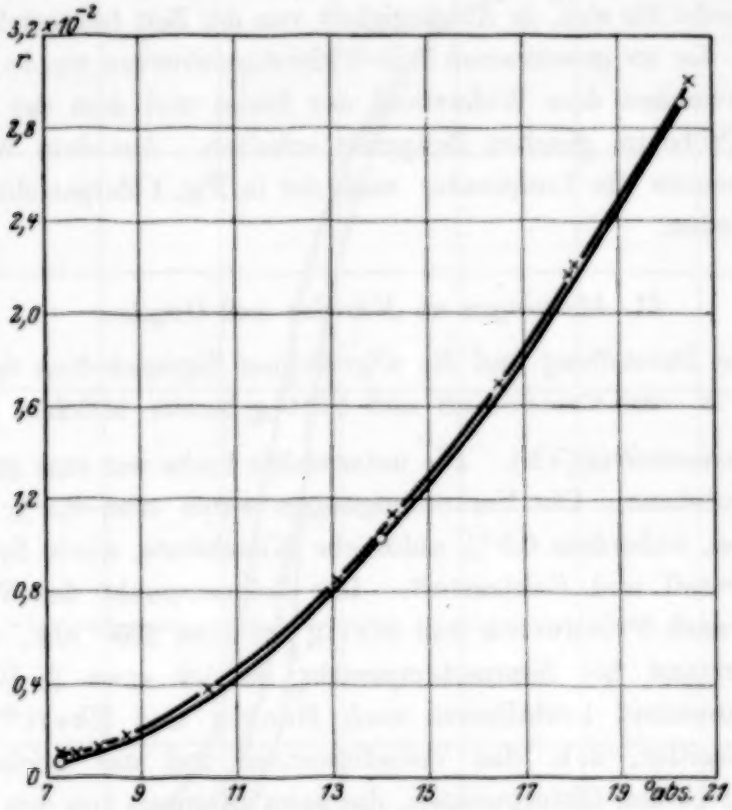


Fig. 1. Widerstand von Blei.
× × × Beobachtungen in Leiden an einer Bleisorte.
○ ○ ○ Beobachtungen in Charlottenburg an einer anderen Bleisorte.

des Bleies, am Tripelpunkt des Wasserstoffs und am normalen Siedepunkt des Wasserstoffs geeicht. Durch diese so gewonnenen drei Punkte wurde eine Kurve so (Fig. 1) gelegt, daß sie überall nahezu gleichen Abstand von der in Leiden für Blei festgestellten Widerstandskurve hat. Die Differenz zwischen dem Widerstand des in Leiden untersuchten Bleies und unserem Blei, das einem alten, früher von der Firma Schuchardt bezogenen Vorrat entstammte, ist nämlich in den drei Eichpunkten nahezu dieselbe, und zwar ist der Restwiderstand für das von uns untersuchte Blei kurz vor dem Sprungpunkt $0{,}75 \cdot 10^{-3}\, R_0$ (R_0 = Widerstand bei 0° C) gegenüber $1 \cdot 10^{-3}\, R_0$

bei dem Leidener Blei. Das von uns benutzte Blei ist danach reiner als das Leidener Blei.

Bei Zirkonnitrid wurde zur Temperaturmessung ein Konstantanwiderstandsthermometer benutzt, worüber unter II, 3. Näheres gesagt ist.

Die Bestimmung der Sprungpunkte oder der Übergangskurven zur Supraleitfähigkeit erfolgte, da völlige Temperaturkonstanz schwer zu erzielen war, in folgender Weise: Der Widerstand der zu untersuchenden Probe und der des Bleies wurde mit zwei verschiedenen Kompensationsapparaten, jeder für sich, in Abhängigkeit von der Zeit festgestellt. Durch Vereinigung der so gewonnenen Zeit-Widerstandskurven wurde dann eine Beziehung zwischen dem Widerstand des Bleies und dem der zu untersuchenden Probe im gleichen Zeitpunkt erhalten. Aus dem Widerstand des Bleies konnte die Temperatur nach der in Fig. 1 dargestellten Kurve ermittelt werden.

II. Messungen an Nitriden und Oxyden.

Über die Darstellung und die allgemeinen Eigenschaften der Nitride und Oxyde ist von Friederich und Sittig bereits berichtet worden*.

1. Vanadiumnitrid (VN). Die untersuchte Probe war eine graubraune gesinterte Substanz. Die Verunreinigungen waren etwa 0,1% Yttrium, 0,02% Nickel, außerdem 0,5% unlösliche Kieselsäure, sowie Spuren von Eisen, Sauerstoff und Kohlenstoff. Der Schmelzpunkt des Vanadiumnitrids liegt nach Friederich und Sittig bei etwa 2300° abs., der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur beträgt etwa $2 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Das Vanadiumnitrid kristallisiert nach Becker und Ebert** regulär mit Steinsalzgitter, d. h. das Vanadiumatom und das Stickstoffatom befinden sich in den Gitterpunkten, die beim Steinsalz von den Natrium- und Chlorionen eingenommen werden.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessung sind in Tabelle 1 und Fig. 2 dargestellt. In denselben bedeutet R den Widerstand bei der Meßtemperatur, R_0 den bei 0° C, und es ist $r = R/R_0$. Danach wird Vanadiumnitrid bei etwa 1,3° abs. supraleitend. Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit verläuft zwischen 1,3 und 3° abs., ist also nicht sehr steil. Vor dem Eintritt der Supraleitfähigkeit ist $r = 0{,}67$. Mit diesem großen Restwiderstand hängt offenbar der wenig steile Abfall zur Supraleitfähigkeit zusammen; es ist

* E Friederich und L Sittig, ZS. f. anorg. Chem. **143**, 293, 1925; **145**, 127, 1925.

** K. Becker und F. Ebert, ZS. f. Phys. **31**, 268, 1925.

aber nicht anzunehmen, daß die Supraleitfähigkeit durch die Verunreinigungen hervorgerufen wird.

2. *Titannitrid* (Ti N). Die untersuchte Probe ist bronzefarben. Ihr Schmelzpunkt liegt nach Friederich und Sittig bei 3200° abs. Der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur ist nach denselben Forschern

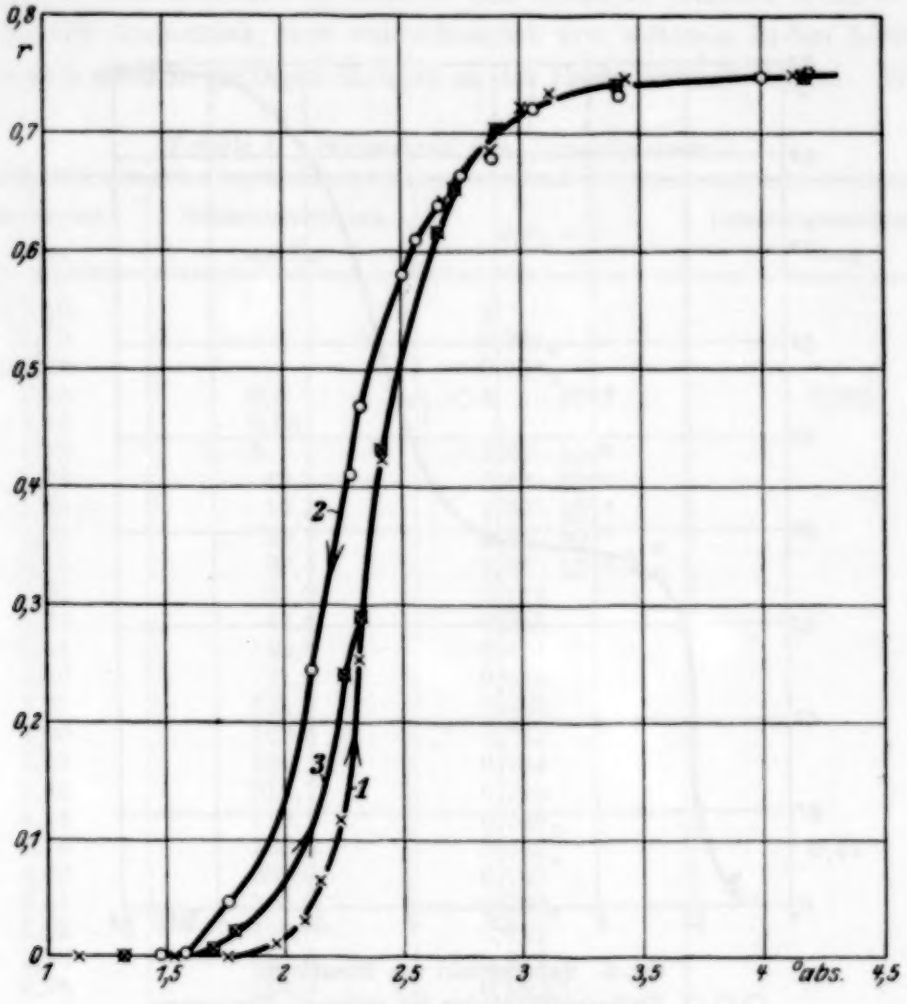


Fig. 2. Sprungpunkt von Vanadiumnitrid.
1. Belastungsstrom 0,035 Amp.
2. " 0,47 "
3. " 0,13 "

etwa $1{,}3 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Die Kristallform ist wieder regulär mit Steinsalzgitter. Nach der Analyse von Herrn Dr. Friederich enthält das Titannitrid noch niedere Titanoxyde, Kieselsäure und etwas Kohlenstoff im Gesamtbetrag von weniger als 2%.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tabelle 2 und Fig. 3 wiedergegeben. Danach erleidet der Widerstand des Titannitrids zunächst

zwischen 4 und 2,6° abs. einen Abfall von 0,9 auf 0,4 R_0, sodann unterhalb 1,6° abs. einen Abfall von 0,4 R_0 bis auf 0. Vielleicht ist dieser doppelte Sprung dadurch hervorgerufen, daß die einzelnen Titannitridkristalle voneinander durch eine Substanz getrennt sind, die bei niedrigerer Temperatur supraleitend wird als das Titannitrid selber. Da Titanoxyd, wie alle bisher untersuchten Oxyde, nicht supraleitend wird, ist es unwahrscheinlich,

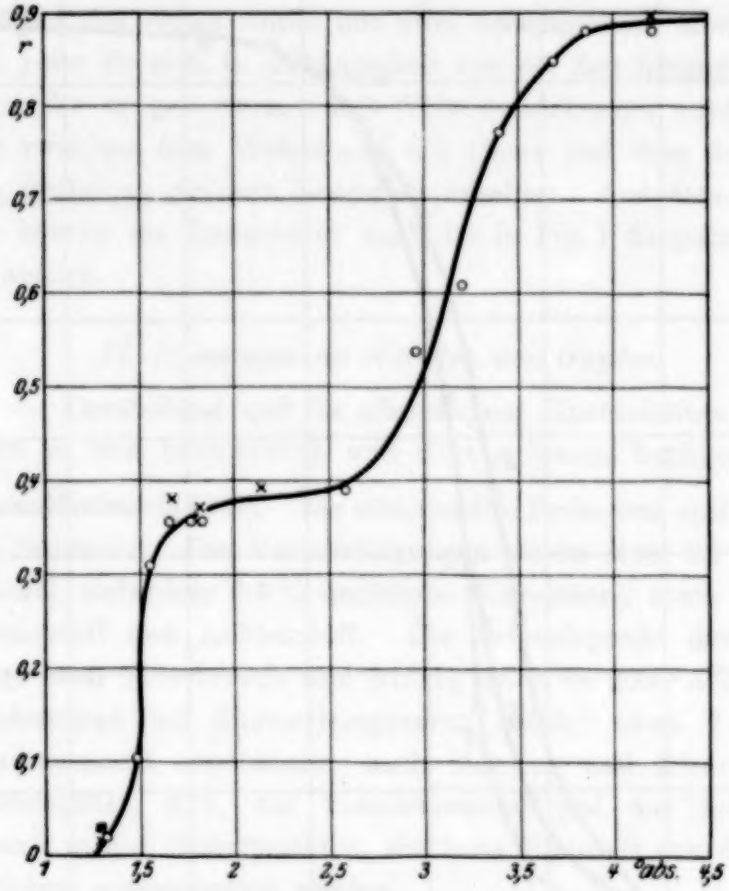


Fig. 3. Sprungpunkt von Titannitrid.
○○○ Beobachtungspunkte bei sinkender Temperatur.
××× Beobachtungspunkte bei steigender Temperatur.

daß diese trennende Schicht aus Titanoxyd besteht. Vielleicht handelt es sich um Titancarbid, das, wie weiter unten gezeigt wird, etwa bei derselben Tempertaur supraleitend wird wie die untersuchte Titannitridprobe. Der doppelte Sprung wurde allerdings auch, wie in einer späteren Arbeit berichtet werden wird, an einem Kristalldraht beobachtet, bei dem die Bildung von Carbid nach der Herstellungsweise unwahrscheinlich ist. Wäre aber überhaupt die Annahme richtig, daß der zweite Sprungpunkt nicht dem Titan-

nitrid, sondern einer anderen Substanz zuzuschreiben ist, so würde jedenfalls der Sprungpunkt des reinen Titannitrids bei etwa 2,6° abs. liegen.

3. Zirkonnitrid (ZrN). Die untersuchte Probe war hellbraun und verhältnismäßig unrein. Sie enthielt nämlich 7 bis 10% Verunreinigungen, die aus Zirkonoxyd, Hafniumoxyd sowie Kohlenstoff und etwas Eisen bestanden. Das Zirkonnitrid zersetzt sich etwas an feuchter Luft, es entwickelt sich Ammoniak, was wahrscheinlich von seltenen Erden herrührt, die danach auch in geringen Mengen in der Probe enthalten sind. Wegen

Tabelle 1. Widerstand von Vanadiumnitrid.

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
77,73		$0{,}781_6$	
20,29		$0{,}751_2$	
1,13	0,5	$< 4 \cdot 10^{-6}$	0,035
1,16	0,65		
1,53	5	$1{,}82 \cdot 10^{-3}$	
1,76	12,1	$5{,}48 \cdot 10^{-3}$	
1,98	17,2	$1{,}37 \cdot 10^{-2}$	
2,08	22,7	$2{,}93 \cdot 10^{-2}$	
2,15	28,4	$6{,}56 \cdot 10^{-2}$	
2,23	34,0	0,116	
2,31	41,2	0,253	
2,41	53,3	0,424	
2,68	91,8	0,642	
2,87	129,3	0,683	
3,00	162,6	0,722	
3,12	199,4	0,734	
3,43	315,7	0,745	
4,14	718,1	$0{,}749_5$	
4,18	765,5	$0{,}749_5$	0,47
4,00	630,0	0,747	
3,41	308,0	$0{,}732_7$	
3,05	178,0	0,721	
2,86	127,6	$0{,}679_2$	
2,75	104,0	$0{,}662_7$	
2,66	87,5	0,641	
2,56	71,3	$0{,}609_4$	
2,50	63,3	0,581	
2,32	41,7	$0{,}468_7$	
2,28	37,0	0,410	
2,11	24,7	0,245	
1,76	12,3	$5{,}37 \cdot 10^{-2}$	
1,58	6,3	$6{,}75 \cdot 10^{-3}$	
1,48	4,0	$3{,}19 \cdot 10^{-3}$	
1,28	1,5	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	
1,17	0,7	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	
1,17	0,7	$< 1 \cdot 10^{-6}$	0,13
1,13	0,5	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	0,47
1,13	0,5	$< 1 \cdot 10^{-6}$	0,17

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
1,29	1,6	$< 1 \cdot 10^{-6}$	0,13
1,32	1,9	$4 \cdot 10^{-5}$	
1,37	2,5	$1,3 \cdot 10^{-4}$	
1,47	3,5	$9,0 \cdot 10^{-4}$	
1,48	4,2	$1,27 \cdot 10^{-3}$	
1,54	5,5	$2,6 \cdot 10^{-3}$	
1,59	6,6	$6,0 \cdot 10^{-3}$	
1,70	10,0	$8,8 \cdot 10^{-3}$	
1,79	14,0	$2,48 \cdot 10^{-2}$	
2,23	34,0	0,241	
2,25	34,7	0,243	
2,32	40,2	0,292	
2,41	51,2	0,431	
2,65	85,2	0,615	
2,73	101,1	0,654	
2,90	138,0	0,704	
3,40	304,0	0,742	
4,19	756,0	$0,749_5$	

R_0 bei 273,16° abs. $5,33 \cdot 10^{-3}\ \Omega$

Tabelle 2. Widerstand von Titannitrid.

Nr.	Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
1	273,16		1	
2	77,76		0,865	0,92
3	20,36		$0,86_9$	
4	1,29	1,6	$3,2_3 \cdot 10^{-2}$	0,012
5	1,29	1,6	$3,3_2 \cdot 10^{-2}$	0,012
6	1,29	1,6	$< 1,5 \cdot 10^{-2}$	0,0012
7	1,30	1,62	$< 1,5 \cdot 10^{-2}$	
8	1,67	9,0	$0,38_1$	
9	1,82	15,0	$0,37_0$	
10	2,14	26,2	$0,39_3$	
11	4,20	760,0	$0,89_8$	
12	1,32	1,9	$2,0_3 \cdot 10^{-2}$	
13	1,48	4,0	$0,10_6$	
14	1,55	5,5	$0,30_8$	
15	1,66	8,6	$0,35_7$	
16	1,77	12,8	$0,35_7$	
17	1,83	16,0	$0,35_7$	
18	2,59	76,0	$0,39_0$	
19	2,96	152	$0,53_9$	
20	3,20	228	$0,60_7$	
21	3,40	304	$0,77_1$	
22	3,68	433	$0,84_7$	
23	3,85	532	$0,87_7$	
24	4,20	760	$0,87_7$	

R_0 bei 273,16° abs. $6,33 \cdot 10^{-4}\ \Omega$ für Beobachtung 4—24
R_0 „ 273,16° „ $3,10 \cdot 10^{-4}\ \Omega$ „ „ 1—3 *

* Die Potentialklemmen wurden zwischen Beobachtung 3 u. 4 verschoben.

der Zersetzlichkeit der Probe war der Wert des Widerstandes bei 0° C nicht konstant. Der Schmelzpunkt des Zirkonnitrids liegt nach Friederich und Sittig bei etwa 2830° abs., der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur ist etwa $1{,}6 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Die Kristallform ist wieder regulär mit Steinsalzgitter.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen geben Tabelle 3 und Fig. 4 wieder. Danach ist der Widerstand vor Eintritt der Supraleitfähigkeit

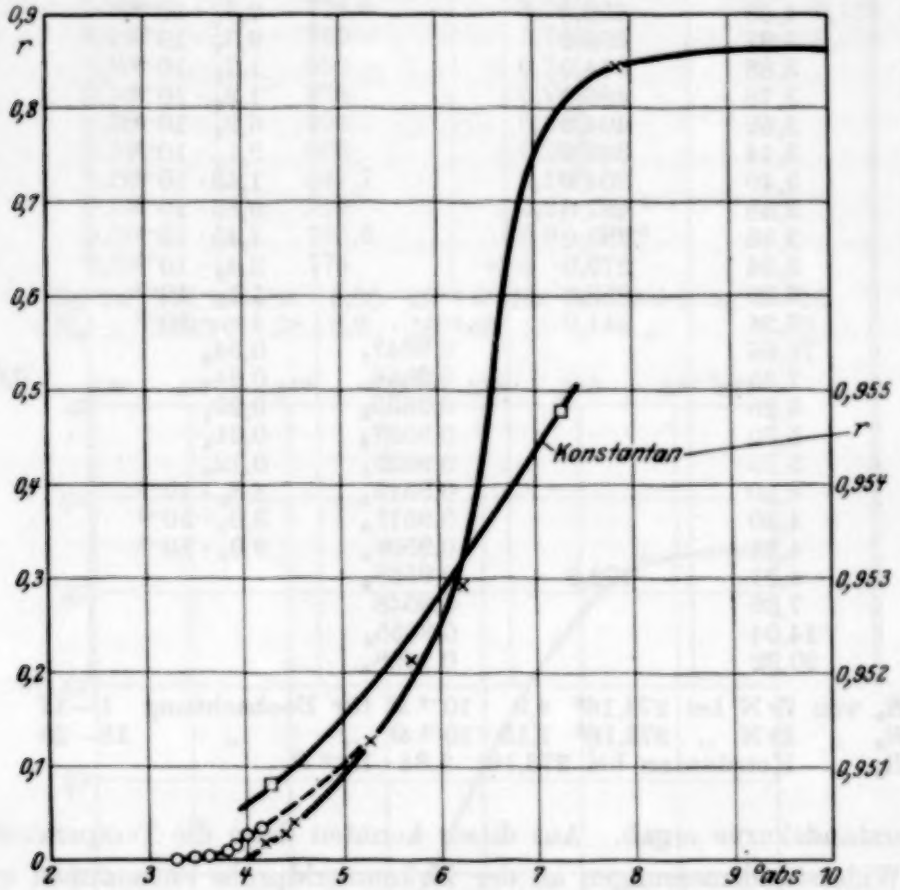


Fig. 4. Sprungkurve von Zirkonnitrid.
○○○ Beobachtungen mit flüssigem Helium, Meßstrom 0,033 Amp.
××× Beobachtungen mit Heliumgas und Konstantanthermometer, Meßstrom 0,008 Amp.

noch 0,85 R_0 und der Abfall zur Supraleitfähigkeit erstreckt sich, entsprechend der sehr geringen Reinheit der Substanz, über ein sehr großes Temperaturintervall. Die Supraleitfähigkeit wird erreicht bei etwa 3,2° abs. Die Temperatur zwischen 4,5 und 7,6° abs. wurde bei diesen Messungen mit Hilfe eines Konstantan-Widerstandsthermometers bestimmt. Der Konstantanwiderstand wurde bei 1,2, 4,2 und 7,26° abs. (Sprungpunkt des Bleies) geeicht, wobei sich zwischen 4,2 und 7,3° die in Fig. 4 eingetragene

Tabelle 3. Widerstand von Zirkonnitrid.

Nr.	Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$ für Konstantan	$R/R_0 = r$ für ZrN	Belastungsstromstärke Amp.
1	273,16		1	1	
2	77,91			$0{,}83_8$	
3	20,39			$0{,}82_3$	
4	4,21	767,6		$3{,}9_4 \cdot 10^{-2}$	0,033
5	4,14	723,0		$3{,}5_4 \cdot 10^{-2}$	
6	4,03	650,0		$2{,}7_5 \cdot 10^{-2}$	
7	3,97	608,0		$2{,}3_7 \cdot 10^{-2}$	
8	3,88	544,0		$1{,}7_9 \cdot 10^{-2}$	
9	3,78	486,0		$1{,}2_4 \cdot 10^{-2}$	
10	3,62	404,0		$6{,}2_7 \cdot 10^{-3}$	
11	3,44	323,0		$2{,}1_5 \cdot 10^{-3}$	
12	3,40	304,0		$1{,}43 \cdot 10^{-3}$	
13	3,38	297,0		$9{,}83 \cdot 10^{-4}$	
14	3,35	283,0		$4{,}45 \cdot 10^{-4}$	
15	3,34	279,0		$2{,}4_2 \cdot 10^{-4}$	
16	3,29	258,0		$1{,}1_3 \cdot 10^{-4}$	
17	3,24	241,0		$< 4 \cdot 10^{-7}$	
18	78,66		$0{,}9847_7$	$0{,}84_6$	
19	7,85		$0{,}9556_3$	$0{,}84_7$	0,008
20	6,25		$0{,}9535_6$	$0{,}29_2$	
21	5,70		$0{,}9527_9$	$0{,}21_4$	
22	5,25		$0{,}9522_5$	$0{,}12_6$	
23	4,50		$0{,}9512_3$	$3{,}8_8 \cdot 10^{-2}$	
24	4,40		$0{,}9511_0$	$3{,}0_2 \cdot 10^{-2}$	
25	4,21		$0{,}9508_9$	$2{,}0_9 \cdot 10^{-2}$	
26	4,21	772,2	$0{,}9508_9$		
27	7,26		0,9548		
28	14.04		$0{,}9655_6$		
29	20,32		$0{,}9708_8$		

R_0 von ZrN bei 273,16° $4{,}9 \cdot 10^{-2}\ \Omega$ für Beobachtung 1—17
R_0 „ ZrN „ 273,16° $1{,}15 \cdot 10^{-1}\ \Omega$ „ „ 18—25
R_0 „ Konstantan bei 273,16° $2{,}84 \cdot 10^{-2}\ \Omega$

Widerstandskurve ergab. Aus dieser konnten dann die Temperaturen bei den Widerstandsmessungen an der Zirkonnitridprobe entnommen werden.

4. Mischkristall aus Titannitrid und Zirkonnitrid. Nach Herrn Dr. Friederich enthält die Probe gleich viel Mol-Prozente Titan- und Zirkonnitrid, weswegen die Probe im folgenden mit TiN—ZrN bezeichnet ist. Die Verunreinigungen dieses Mischkristalls wurden nicht untersucht, entsprechen aber den oben angegebenen Verunreinigungen der beiden Komponenten.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tabelle 4 und Fig. 5 wiedergegeben. In Fig. 5 ist als Abszisse unten der Heliumdampfdruck, oben die absolute Temperatur aufgetragen. Wie man sieht, ist der Abfall zur Supraleitfähigkeit bei diesem Mischkristall sehr viel steiler als bei den Komponenten, aus denen er gebildet ist. Auch ist der doppelte Abfall,

Tabelle 4. Widerstand von Ti N-Zr N.

Nr.	Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
1	273,16		1	
2	78,32		0,791	
3	20,39		$0{,}766_5$	
4	4,2	762,5	0,730	0,52
5	3,24	241,0	$9{,}4 \cdot 10^{-2}$	0,128
6	2,98	157	$< 6 \cdot 10^{-6}$	0,128
7	4,21	770,0	$0{,}730_6$	0,128
8	4,14	720	$0{,}745_4$	0,254
9	3,95	592	0,745	
10	3,57	386	0,737	
11	3,38	294	0,443	
12	3,31	266	0,238	
13	3,26	247,7	0,103	
14	3,15	211	$2{,}2_7 \cdot 10^{-2}$	
15	3,06	181,5	$8{,}9_1 \cdot 10^{-4}$	
16	3,03	174	$< 5 \cdot 10^{-6}$	

R_0 bei 273,16° abs. $9{,}90 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ für Beobachtung 4—16
R_0 „ 273,16° „ $8{,}2 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ „ „ 1—3

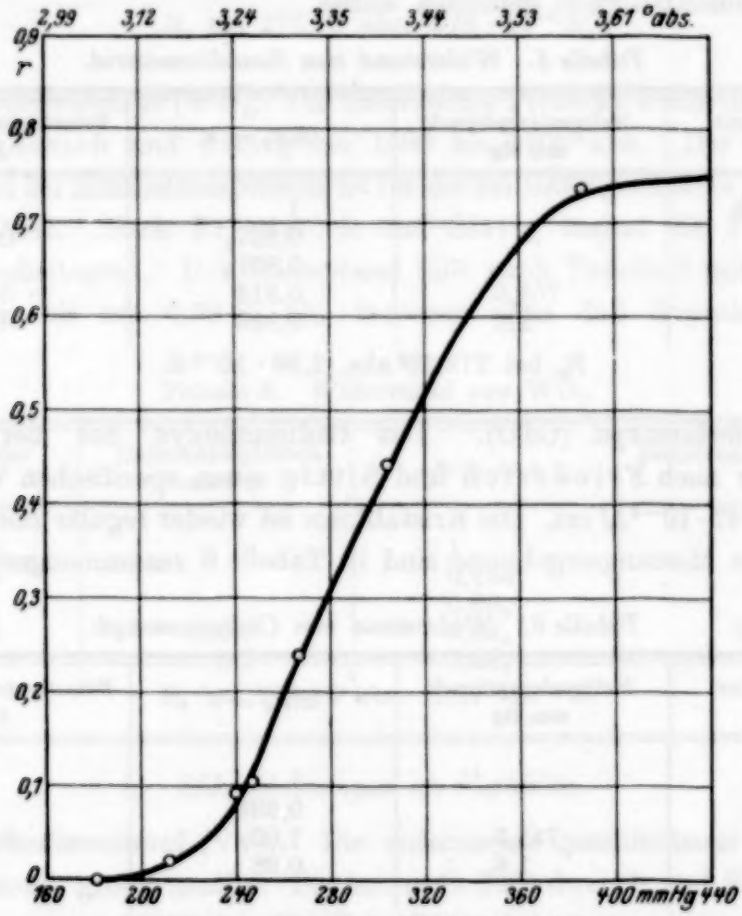


Fig. 5. Sprungpunkt von Ti N—Zr N.

wie er beim Titannitrid auftrat, nicht vorhanden, sondern der Mischkristall wird da supraleitend, wo beim Titannitrid der erste Sprung eintrat, und wo auch Zirkonnitrid supraleitend wird. Worauf dieses günstige Verhalten des Mischkristalls zurückzuführen ist, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. Vielleicht kommt in Frage, daß die Verunreinigungen in einem nicht zusammenhängenden Teil der Probe enthalten sind und die Sprungpunktskurve selbst sich auf eine reinere, durchgehende Phase bezieht.

5. Scandiumnitrid (Sc N). Die untersuchte Probe sieht dunkelblau aus und enthält nach Friederich und Sittig etwa 5% Verunreinigungen, in der Hauptsache Scandiumoxyd. Der Schmelzpunkt liegt nach denselben Forschern bei 2650° abs., und der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur ist etwa $3 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind aus Tabelle 5 zu ersehen. Die untersuchte Probe wird danach bis herunter zu 1,4° abs. nicht supraleitend. Auch wurde bei dieser Temperatur noch keine Andeutung zum Widerstandsabfall festgestellt. Das Scandiumnitrid ist danach das einzige der untersuchten Nitride, an dem keine Supraleitfähigkeit gefunden wurde.

Tabelle 5. Widerstand von Scandiumnitrid.

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
77,32		$0{,}837_7$	0,25
20,39		$0{,}831_2$	
4,2	761,5	0,818	0,52
1,4	2,8	0,816	0,2

R_0 bei 273,16° abs. $2{,}36 \cdot 10^{-3}\,\Omega$.

6. Cadmiumoxyd (Cd O). Das Cadmiumoxyd hat bei Zimmertemperatur nach Friederich und Sittig einen spezifischen Widerstand von etwa $47 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Die Kristallform ist wieder regulär mit Steinsalzgitter. Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Widerstand von Cadmiumoxyd.

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
77,85		0,939	
4,18	745,5	$1{,}00_7$	0,12
1,28	1,6	0,98	

R_0 bei 273,16° abs. $2{,}13 \cdot 10^{-2}\,\Omega$.

7. Molybdänpentoxyd (Mo_2O_5). Die untersuchte Probe ist dunkelviolett und gesintert. Der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur ist etwa $9{,}5 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Nach Friederich und Sittig ist die Substanz chemisch fast rein.

Nach Tabelle 7 steigt der Widerstand der untersuchten Probe mit sinkender Temperatur an. Darüber, ob dieser Anstieg wie z. B. bei kristallinischem Silicium durch Übergangswiderstände zwischen den einzelnen Kristallen hervorgerufen ist, was naheliegend scheint, kann nichts ausgesagt werden. Andeutungen zur Supraleitfähigkeit liegen auch bei der tiefsten Meßtemperatur nicht vor.

Tabelle 7. Widerstand von Mo_2O_5.

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
77,8		1,91	
4,18	747,5	2,55	0,12
1,28	1,6	2,57	

R_0 bei 273,16° abs. $6{,}98 \cdot 10^{-2}\,\Omega$.

8. Wolframdioxyd (WO_2). Die untersuchte Probe ist braun und schmilzt nach Friederich und Sittig bei 1500 bis 1600° abs. Der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur ist für die bei 1000° gesinterte Probe etwa $10 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Nach Friederich und Sittig besitzt die Probe einen hohen Reinheitsgrad. Der Widerstand fällt nach Tabelle 8 mit sinkender Temperatur bis auf $0{,}59\,R_0$ ab, indessen ohne daß Supraleitfähigkeit eintritt.

Tabelle 8. Widerstand von WO_2.

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
77,69		0,666	
20,41		$0{,}60_3$	
4,18	765,5	$0{,}59_6$	0,18
1,1	0,5	$0{,}58_9$	

R_0 bei 273,16° abs. $1{,}47 \cdot 10^{-2}\,\Omega$.

III. Messungen an Carbiden.

1. Vanadiumcarbid (VC). Die untersuchte geschmolzene Probe war silberglänzend, grobkristallin. Sie hat nach Friederich und Sittig einen Schmelzpunkt von 3100° abs. Die Kristallform ist regulär mit Steinsalzgitter.

Der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur beträgt $1{,}5 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Nach Angabe von Herrn Dr. Friederich besitzt die Probe nur Spuren von Verunreinigungen.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen enthält Tabelle 9. Danach wird das Vanadiumcarbid bis herunter zu 1,3° abs. nicht supraleitend. Der Restwiderstand betrug 0,69 R_0.

Tabelle 9. Widerstand von Vanadiumcarbid.

Nr.	Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
1	273,16		1	
2	77,87		0,760	
3	20,50		$0{,}74_2$	
4	4,18	745,3	$0{,}68_9$	0,429
5	1,20	0,9	$0{,}68_9$	
6	1,33	1,95	$0{,}68_9$	0,255
7	1,33	1,95	$0{,}68_9$	0,125
8	1,33	1,95	$0{,}68_9$	$0{,}033_1$

R_0 bei 273,16° abs. $2{,}67 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ für Beobachtung 1–3
R_0 „ 273,16° „ $3{,}95 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ „ „ 4–8

2. *Titancarbid* (TiC). Die untersuchte Probe ist sandgrau. Der Schmelzpunkt liegt nach Friederich und Sittig bei 3430° abs. Der spezifische

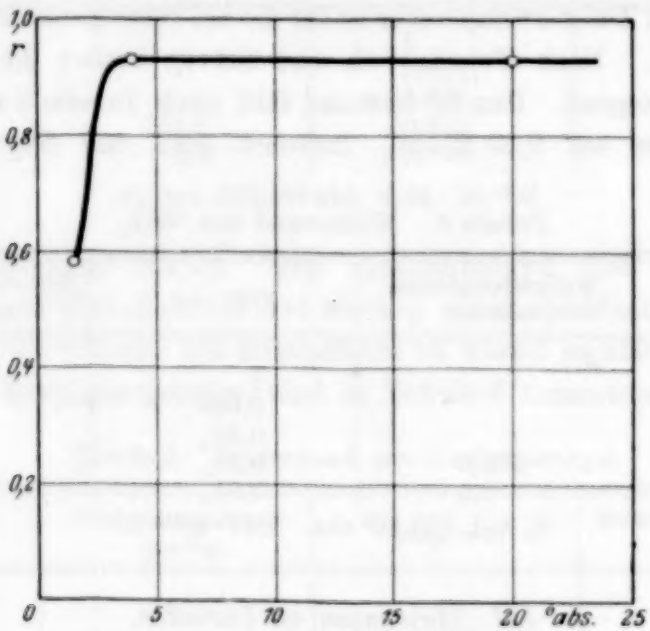


Fig. 6. Sprungpunkt von Titancarbid.

Widerstand der gesinterten Probe bei Zimmertemperatur beträgt 1,8 bis $2{,}5 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Die Kristallform ist regulär mit Steinsalzgitter. Die Probe

enthält nach **Friederich** und **Sittig** etwa 0,28% Verunreinigungen, die im wesentlichen aus Titanoxyd bestehen.

Tabelle 10. Widerstand von Titancarbid.

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16		1	
77,73		$0{,}936_3$	
20,36		0,934	
4,14	718,1	$0{,}940_4$	
1,15	0,6	$0{,}58_9$	0,0351
4,18	752,3	$0{,}939_7$	0,0351

R_0 bei 273,16° abs. $5{,}31 \cdot 10^{-3}$ Ω.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tabelle 10 und Fig. 6 zu ersehen. Danach fällt der Widerstand, der bei 4,2° abs. nahezu denselben

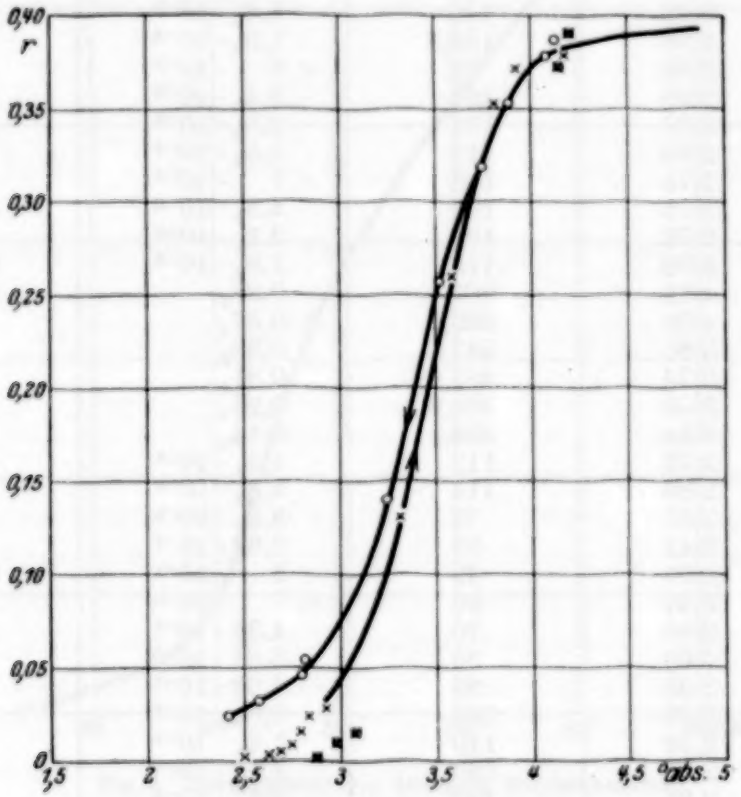


Fig. 7. Sprungpunkt von Wolframcarbid.
○○○ Beobachtungen mit 0,515 Amp. Meßstrom.
××× Beobachtungen mit 0,247 Amp. Meßstrom.

Wert hat wie bei 20° abs., zwischen 4,2 und 1,15° abs. auf etwa die Hälfte ab. Man hat durchaus den Eindruck, daß die Probe bei einer noch tieferen Temperatur supraleitend werden würde.

3. Wolframcarbid (WC). Die gesinterte Probe sieht grau aus und schmilzt nach Friederich und Sittig bei etwa 3140° abs. Der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur ist etwa $2{,}6 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Die Kristallform ist im Gegensatz zur Kristallform der bisher aufgeführten Verbindungen nicht regulär; eine genaue Untersuchung über die Kristallform liegt noch nicht vor. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen enthält

Tabelle 11. Widerstand von Wolframcarbid.

Nr.	Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
1	273,16		1	
2	78,32		0,486	
3	20,39		0,432	
4	4,20	762,5	0,391	0,25
5	4,14	720,0	$0{,}37_2$	
6	3,08	190	$1{,}6_3 \cdot 10^{-2}$	
7	2,98	156,8	$1{,}0_3 \cdot 10^{-2}$	
8	2,68	92	$< 3 \cdot 10^{-5}$	
9	2,99	161	$9{,}4_3 \cdot 10^{-3}$	
10	2,87	131	$2{,}3_9 \cdot 10^{-3}$	
11	2,82	119	$2{,}5_8 \cdot 10^{-4}$	
12	2,75	105	$< 1 \cdot 10^{-5}$	
13	2,75	105	$4{,}5_3 \cdot 10^{-3}$	0,50
14	2,73	101	$2{,}2_7 \cdot 10^{-3}$	
15	2,80	115	$1{,}8_3 \cdot 10^{-2}$	0,75
16	4,12	705,6	$0{,}38_7$	0,515
17	4,08	683,7	$0{,}37_8$	
18	3,88	547,4	$0{,}35_3$	
19	3,74	461,6	$0{,}31_9$	
20	3,52	359,9	$0{,}25_7$	
21	3,24	239,2	$0{,}14_0$	
22	2,79	112	$4{,}6_7 \cdot 10^{-2}$	
23	2,80	114	$5{,}4_0 \cdot 10^{-2}$	
24	2,57	73	$3{,}2_2 \cdot 10^{-2}$	
25	2,42	53	$2{,}39 \cdot 10^{-2}$	
26	2,39	49	$< 2 \cdot 10^{-5}$	0,247
27	2,47	60	$< 2 \cdot 10^{-5}$	
28	2,55	70	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	
29	2,62	80	$3{,}84 \cdot 10^{-3}$	
30	2,68	90	$4{,}99 \cdot 10^{-3}$	
31	2,73	100	$8{,}84 \cdot 10^{-3}$	
32	2,78	110	$1{,}4_9 \cdot 10^{-2}$	
33	2,82	120	$2{,}42 \cdot 10^{-2}$	
34	2,92	140	$2{,}7_5 \cdot 10^{-2}$	
35	3,31	269,1	0.13_0	
36	3,58	384,8	$0{,}25_9$	
37	3,81	503,4	$0{,}35_2$	
38	4,01	638	$0{,}37_2$	
39	4,16	733,7	$0{,}37_8$	
40	4,18	752,6	0,378	

R_0 bei 273,16° abs. $1{,}87 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ für Beobachtung 16—40
R_0 „ 273,16° „ $2{,}07 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ „ „ 1—15

Tabelle 11 und Fig. 7, danach wird Wolframcarbid bei etwa 2,5° abs. supraleitend. Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit liegt zwischen 4,0 und 2,5° abs. In Fig. 7 ist außer dieser Übergangskurve eine Abfallskurve bei höherem Belastungsstrom eingezeichnet, bei dem bei 2,4° abs. noch keine Supraleitfähigkeit vorhanden war.

4. Niederes Molybdäncarbid (Mo_2C). Die gesinterte Probe sieht hellgrau aus und schmilzt nach Friederich und Sittig bei etwa 2500° abs. Der

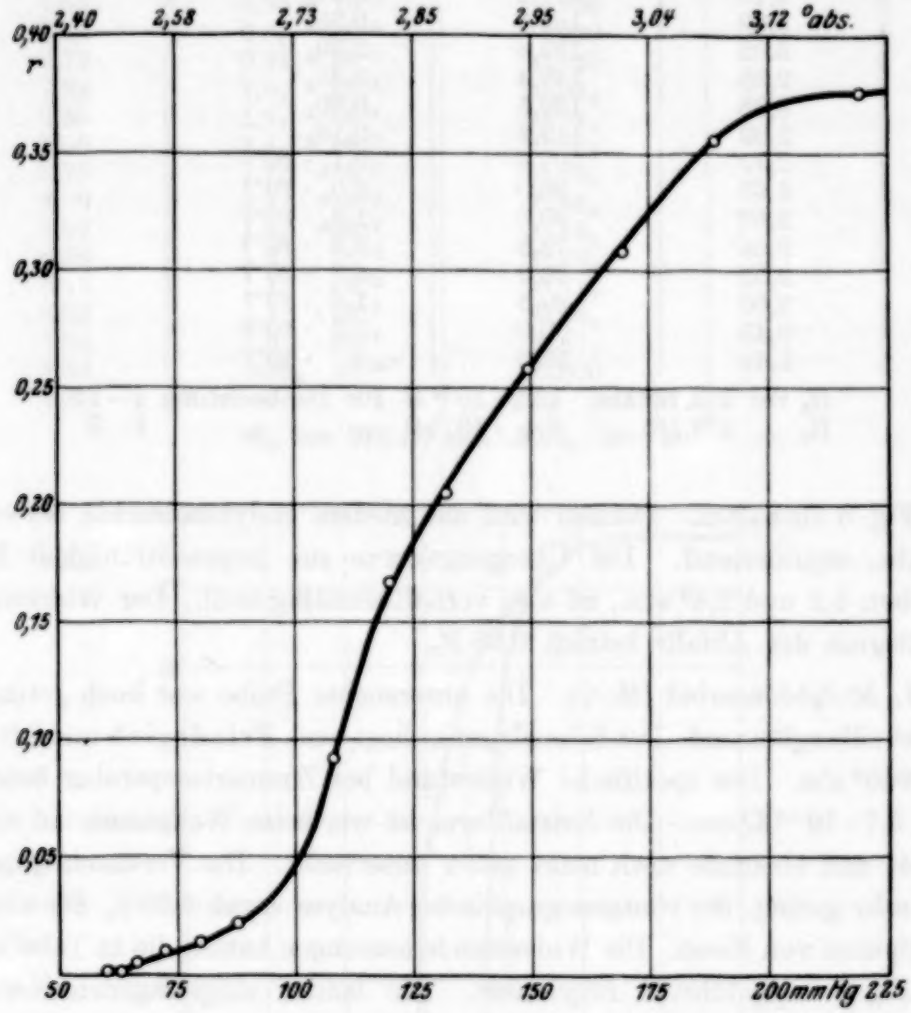


Fig. 8. Sprungpunkt von niederem Molybdäncarbid.

spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur beträgt etwa $1 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Die Verunreinigungen wurden an dieser Probe nicht festgestellt, können aber nicht viel anders sein als bei der als nächste Substanz aufgeführten Molybdäncarbidprobe, die aus denselben Ausgangsmaterialien hergestellt wurde. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tabelle 12

Tabelle 12. Widerstand von Mo_2C.

Nr.	Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
1	273,16		1	
2	77,66		0,460	
3	20,42		$0,38_2$	
4	4,21	772,2	$0,392_5$	0,155
5	3,25	241,1	$0,38_1$	
6	3,17	219,2	$0,37_8$	
7	3,09	189,3	$0,35_6$	
8	3,02	169,4	$0,30_9$	
9	2,95	149,4	$0,25_9$	
10	2,88	132,5	$0,20_5$	
11	2,82	119,6	$0,16_7$	
12	2,77	107,6	$9,1_1 \cdot 10^{-2}$	
13	2,67	88,0	$2,0_9 \cdot 10^{-2}$	
14	2,62	80,0	$1,3_9 \cdot 10^{-2}$	
15	2,56	72,5	$9,8 \cdot 10^{-3}$	
16	2,52	66,0	$4,8 \cdot 10^{-3}$	
17	2,50	63,5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	
18	2,48	60,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	
19	2,44	55,0	$< 4 \cdot 10^{-5}$	

R_0 bei 273,16° abs. $1,32 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ für Beobachtung 4—19
R_0 „ 273,16° „ $8,4 \cdot 10^{-5}\,\Omega$ „ „ 1—3

und Fig. 8 enthalten. Danach wird das niedere Molybdäncarbid bei etwa 2,4° abs. supraleitend. Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit liegt zwischen 3,2 und 2,4° abs., ist also verhältnismäßig steil. Der Widerstand vor Beginn des Abfalls beträgt 0,38 R_0.

5. Molybdäncarbid (MoC). Die untersuchte Probe war hoch gesintert und ist silberglänzend. Der Schmelzpunkt liegt nach Friederich und Sittig bei 2840° abs. Der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur beträgt etwa $0,7 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Die Kristallform ist wie beim Wolframcarbid nicht regulär und ebenfalls noch nicht näher untersucht. Die Verunreinigungen sind sehr gering, die röntgenographische Analyse ergab 0,03% Strontium und Spuren von Eisen. Die Widerstandsmessungen hatten die in Tabelle 13 und Fig. 9 aufgeführten Ergebnisse. Die beiden eingetragenen Kurven beziehen sich auf steigende und fallende Temperatur. Die Abweichungen zwischen beiden sind zweifellos nicht im Verhalten des Molybdäncarbids zu suchen, sondern in nicht völliger Temperaturkonstanz, so daß die wirkliche Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit zwischen beiden liegen dürfte. Danach wird Molybdäncarbid bei etwa 7,6° abs. supraleitend. Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit ist ziemlich steil. Der Widerstand vor Beginn des Abfalls beträgt etwa 0,77 R_0.

Tabelle 13. Widerstand von Molybdäncarbid.

Temperatur ° abs.	$R/R_0 = r$ für Pb	$R/R_0 = r$ für MoC	Belastungsstromstärke Amp.
273,16	1	1	
77,72		$0{,}830_9$	
20,36		0,770	
8,24	$1{,}23 \cdot 10^{-3}$	$0{,}76_6$	0,397
8,05	$1{,}1_3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}52_5$	
7,58	$0{,}85 \cdot 10^{-3}$	0,000	
7,63	$0{,}8_7 \cdot 10^{-3}$	0,000	
7,72	$0{,}91_7 \cdot 10^{-3}$	0,140	
7,92	$1{,}0_7 \cdot 10^{-3}$	$0{,}64_4$	
8,30	$1{,}2_7 \cdot 10^{-3}$	$0{,}74_9$	
8,59	$1{,}4_7 \cdot 10^{-3}$	$0{,}76_5$	
8,28	$1{,}2_5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}75_7$	
8,09	$1{,}1_5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}63_6$	
7,94	$1{,}0_5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}18_5$	
8,39	$1{,}3_3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}76_4$	
8,13	$1{,}1_7 \cdot 10^{-3}$	$0{,}71_7$	
8,03	$1{,}1_1 \cdot 10^{-3}$	$0{,}66_4$	
7,94	$1{,}0_5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}47_2$	
7,68	$0{,}89_6 \cdot 10^{-3}$	0,000	
4,5		$< 1 \cdot 10^{-5}$	

R_0 bei 273,16° abs. $3{,}79_0 \cdot 10^{-4}\ \Omega$.

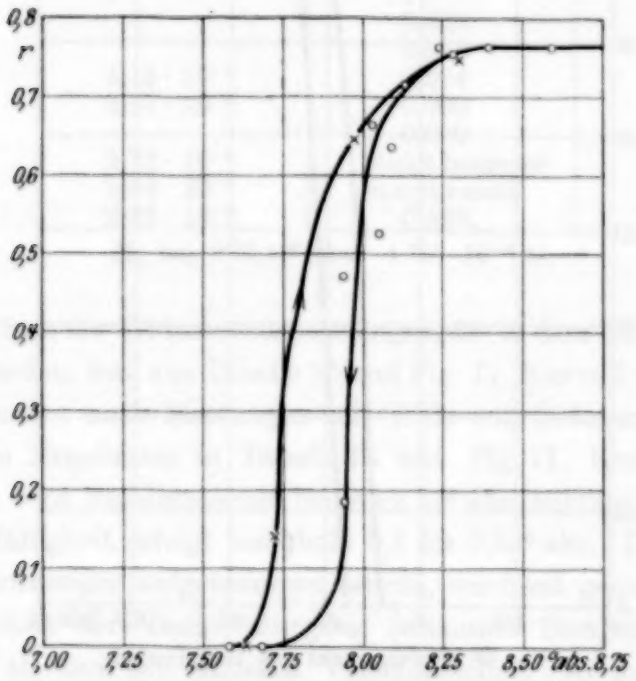


Fig. 9. Sprungpunkt von Molybdäncarbid.

6. Tantalcarbid (TaC). Die untersuchte Probe sah braun aus und hat nach Friederich und Sittig einen Schmelzpunkt von etwa 4000° abs.

Tabelle 14. Widerstand von Tantalcarbid.

Temperatur ° abs.	$R/R_0 = r$ für Pb	$R/R_0 = r$ für TaC	Belastungsstromstärke Amp.
273,16	1	1	
77,69		$0{,}47_2$	
20,48		$0{,}38_4$	
9,14	$2{,}0_0 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,463
9,28	$2{,}17 \cdot 10^{-3}$	$8{,}6 \cdot 10^{-2}$	
9,40	$2{,}34 \cdot 10^{-3}$	$0{,}25_9$	
9,55	$2{,}53 \cdot 10^{-3}$	$0{,}33_8$	
10,52	$3{,}9_7 \cdot 10^{-3}$	$0{,}35_4$	
9,74	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	$0{,}35_4$	
9,40	$2{,}3_2 \cdot 10^{-3}$	0,000	
9,17	$2{,}0_3 \cdot 10^{-3}$	0,000	
9,22	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	steigt	
9,41	$2{,}3_4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}35_4$	
9,64	$2{,}6_4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}35_4$	
4,18		$< 6 \cdot 10^{-5}$	

R_0 bei 273,16° abs. $8{,}5_0 \cdot 10^{-5}$.

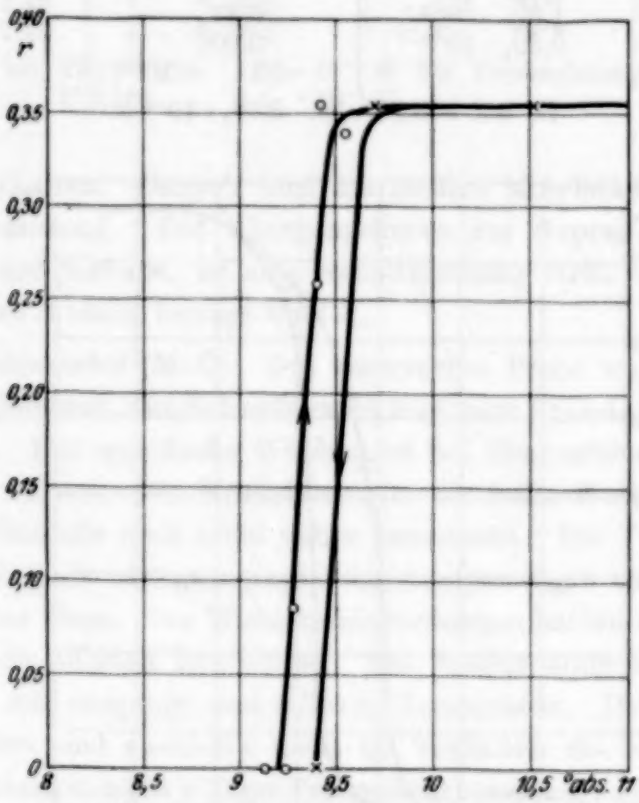


Fig. 10. Sprungpunkt von Tantalcarbid.

Der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur beträgt $1{,}5 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Die Kristallform ist regulär mit Steinsalzgitter. Die röntgenographische Analyse ergab als Verunreinigungen 0,08% Niobium, 0,03% Zirkonium

sowie Spuren von Eisen. Nach Friederich und Sittig enthält die Probe außerdem Spuren von Nitriden, wodurch nach ihnen die braune Färbung hervorgerufen ist. Eine früher von diesen Forschern untersuchte Probe hatte eine dunkelgraue Farbe. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen enthält Tabelle 14 und Fig. 10. Danach wird Tantalcarbid bei etwa 9,3° abs. supraleitend. Die Sprungkurve ist ziemlich steil, sie liegt nämlich innerhalb 0,15°, obwohl der Widerstand vor dem Abfall noch 0,35 R_0 beträgt.

7. *Niobiumcarbid* (NbC). Die untersuchte gesinterte Probe sah braun aus. Der Schmelzpunkt liegt nach Friederich und Sittig bei etwa 4000° abs. Der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur beträgt etwa $1{,}75 \cdot 10^{-4}\,\Omega$ cm. Die Verunreinigung ist ziemlich hoch. Nach der röntgenographischen Analyse enthält das Niobiumcarbid 1,8% Tantal, 1,4% Molybdän, 0,15% Indium, 0,04% Uran, 0,04% Nickel sowie Spuren von Eisen.

Tabelle 15. Widerstand von Niobiumcarbid nach Messungen im Heliumverflüssiger.

Temperatur ° abs.	$R/R_0 = r$ für Pb	$R/R_0 = r$ für NbC	Belastungsstromstärke Amp.
273,16	1	1	
77,87		0,636	
20,50		0,573	
10,62	$4{,}15 \cdot 10^{-3}$	0,574	0,516
10,20	$3{,}47 \cdot 10^{-3}$	0,000	
		0,000	
9,74	$2{,}78 \cdot 10^{-3}$	steigt langsam	
9,78	$2{,}84 \cdot 10^{-3}$	steigt rasch	
9,83	$2{,}93 \cdot 10^{-3}$	$0{,}568_5$	

R_0 bei 273,16° abs. $4{,}30 \cdot 10^{-3}\,\Omega$.

Das Ergebnis der Widerstandsmessungen, die in dem Heliumverflüssiger ausgeführt wurden, sind aus Tabelle 15 und Fig. 11, Kurve 1 bis 2 zu ersehen. Außerdem wurden noch Messungen mit Hilfe von festem Wasserstoff angestellt, deren Ergebnisse in Tabelle 16 und Fig. 11, Kurve 3, enthalten sind. Danach wird Niobiumcarbid bei etwa 10° abs. supraleitend, der Abfall zur Supraleitfähigkeit erfolgt innerhalb 0,1 bis 0,25° abs. Die Kurve 2, die im Heliumverflüssiger aufgenommen wurde, verdient geringeres Gewicht, da bei derselben der Temperaturgang (sinkende Temperatur) erheblich stärker war als bei den anderen Versuchsreihen, so daß Temperaturdifferenzen zwischen Bleidraht und Carbid auftreten konnten.

Die Messungen mit Hilfe von festem Wasserstoff erfolgten in der Weise, daß sich das Niobiumcarbid zusammen mit dem Bleithermometer neben-

einander im festen Wasserstoff befand, dessen Temperatur durch Abpumpen des Dampfes unter geeigneter Einregulierung der Pumpgeschwindigkeit eingestellt wurde. Die Temperatur wurde dann aus der Anzeige des Bleithermometers, nicht aus dem Dampfdruck des festen Wasserstoffs, er-

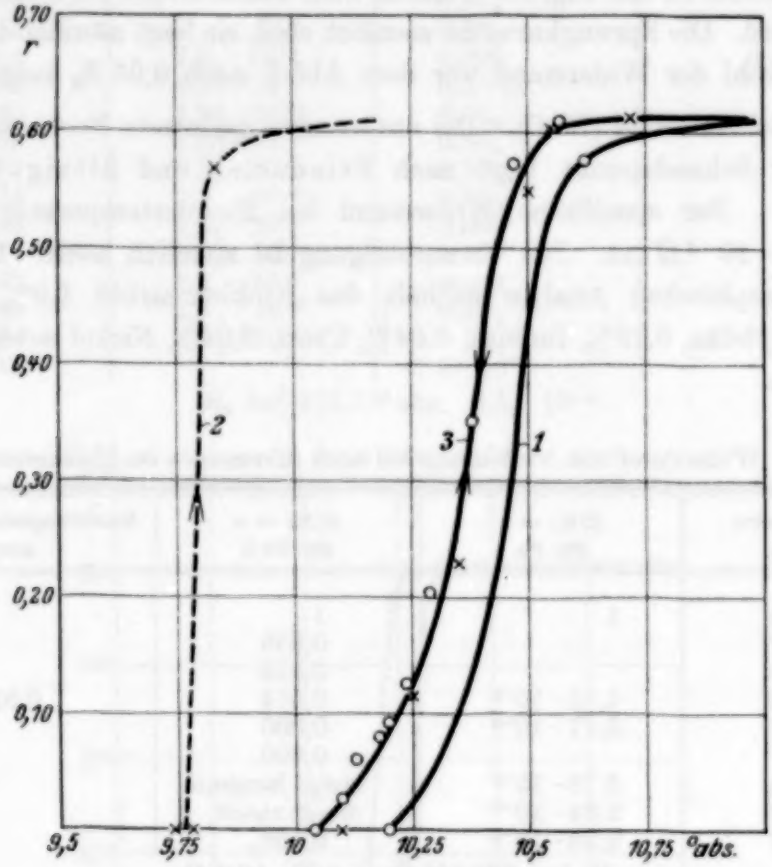


Fig. 11. Sprungpunkt von Niobiumcarbid.
Kurve 1 und 2: Messungen im Heliumverflüssiger.
Kurve 3: Messungen mit festem Wasserstoff.

schlossen. Zur Kontrolle wurde auch noch ein Konstantanthermometer mit abgelesen.

Es war das erste Mal, daß Supraleitfähigkeit mit Hilfe von festem Wasserstoff festgestellt wurde*.

* Niobium selbst wird (W. Meissner u. H. Franz, ZS. f. Phys. **63**, 558, 1930) bei 8,2° abs. supraleitend. Unsere Angaben in dieser Arbeit über den Befund Mc Lennans an Niobium sind leider, weil uns damals nur ein Referat zur Verfügung stand, nicht ganz richtig: Mc Lennan fand an seiner Niobiumprobe zwischen 6 und 2,4° abs. Abfall des r-Wertes von 0,97 auf 0,29, aber nicht völlige Supraleitfähigkeit. Nach dem Widerstand vor dem Abfall zu urteilen, ist aber unsere Niobiumprobe reiner oder besser gesintert als die von Mc Lennan untersuchte.

Tabelle 16. Widerstand von Niobiumcarbid nach Messungen mit festem Wasserstoff.

Temperatur ° abs.	$R/R_0 = r$ für Pb	$R/R_0 = r$ für NbC	Belastungsstromstärke Amp.
273,16	1	1	
20,32	$2{,}91_7 \cdot 10^{-2}$	0,567	
14,02	$1{,}04 \cdot 10^{-2}$	$0{,}568_8$	
10,25	$3{,}55 \cdot 10^{-3}$	0,0000 steigt	0,102
10,20	$3{,}47 \cdot 10^{-3}$	0,0000 steigt	
10,20	$3{,}47 \cdot 10^{-3}$	0,0000 steigt	
10,10	$3{,}30 \cdot 10^{-3}$	0,0000 steigt	
10,25	$3{,}56_7 \cdot 10^{-3}$	0,115	
10,35	$3{,}70_3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}229_3$	
10,51	$3{,}97_1 \cdot 10^{-3}$	0,550	
10,55	$4{,}03_8 \cdot 10^{-3}$	$0{,}607_4$	
10,72	$4{,}17_2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}612_0$	
10,57	$4{,}07_2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}609_7$	0,102
10,47	$3{,}90_4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}575_3$	
10,38	$3{,}73_6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}353_0$	
10,29	$3{,}60_2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}206_3$	
10,24	$3{,}53_5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}126_1$	
10,20	$3{,}46_8 \cdot 10^{-3}$	$9{,}1_7 \cdot 10^{-2}$	
10,18	$3{,}43 \cdot 10^{-3}$	$8{,}0_3 \cdot 10^{-2}$	
10,13	$3{,}3_7 \cdot 10^{-3}$	$5{,}9_6 \cdot 10^{-2}$	
10,10	$3{,}30 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5_2 \cdot 10^{-2}$	
10,05	$3{,}25 \cdot 10^{-3}$	$4{,}5_8 \cdot 10^{-3}$	
10,01	$3{,}18 \cdot 10^{-3}$	0,000	
9,3	$2{,}46 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	

R_0 bei 273,16° abs. $4{,}30 \cdot 10^{-3}$ Ω.

IV. Zusammenfassung.

In Tabelle 17 sind die Hauptergebnisse betreffs der Supraleitfähigkeit der Nitride und Carbide zusammengestellt und außerdem noch einige andere wichtige Konstanten hinzugefügt. Die Ergebnisse hinsichtlich der Oxyde, die ja nicht supraleitend werden, sind in der Tabelle nicht nochmals aufgeführt, da die sonstigen für die Nitride und Carbide eingetragenen Konstanten für die Oxyde fast völlig unbekannt sind.

Aus der Tabelle ist zunächst zu ersehen, daß die Supraleitfähigkeit bei den Verbindungen, deren Metallkomponenten an sich supraleitfähig sind, bei einer wesentlich höheren Temperatur eintritt als bei dem Metall selbst.

Dagegen ist der spezifische Widerstand der meisten Verbindungen, wie aus der Tabelle hervorgeht, erheblich größer als der ihrer Metallkomponenten.

Ferner ist die Supraleitfähigkeit der Verbindungen nicht an eine bestimmte Kristallform gebunden. Wenn auch die Mehrzahl der supraleitenden

Tabelle 17. Zusammenstellung für Nitride und Carbide.

Substanz	Supraleitend bei ° abs.	Sprungpunkt des Metalls	Kristallsystem		Gitterkonstanten in 10^{-7} mm				Spez. Widerstand in Ω cm	
			der Verbindung	des Metalls	der Verbindung		des Metalls		der Verbindung	des Metalls
ScN . .	—	?	flächenzentr.-kub. NaCl-Typ.	—	4,44		—		$3{,}08 \cdot 10^{-4}$	—
TiN . .	2,6 oder 1,2	1,1	„	hexag. Kugelpackung	4,40		Basis a 2,97	Höhe c 4,72 $c:a$ 1,59	1,3	$0{,}82 \cdot 10^{-4}$**
VN . .	1,3	?	„	körperzentr.-kubisch	4,28		3,04		2	1,6*
ZrN . .	3,2	—	„	hexag. Kugelpackung	4,63		3,23	5,14 1,59	1,6	0,42**
ZrN-TiN	3,0	—	—	—	—		—		—	—
VC . .	—	?	„	körperzentr.-kubisch	4,30		3,04		1,5	1,6*
TiC . .	1,1?	1,1	„	hexag. Kugelpackung	4,60		2,97	4,72 1,59	1,8–2,5	0,82**
WC . .	2,8	—	hexag. Kugelpackung	körperzentr.-kubisch	Basis a 2,901	Höhe c 2,820 $c:a$ 0,975	3,157		0,53	0,055
Mo_2C .	2,4	—	„ ?	„	—		3,138		0,98	0,044
MoC . .	7,7	—	„ ?	„	—		3,138		0,49	0,044
TaC . .	9,2	4,4	flächenzentr.-kub. NaCl-Typ.	„	4,49		3,27		1–2	0,15
NbC . .	10,1	8,2	„	—	4.40		—		1,75	2,8*

* Nach eigenen Messungen.

** Nach P. Clausing und G. Moubis, Physica **7**, 248, 1927

Verbindungen flächenzentriertes kubisches Gitter besitzt, so werden doch auch einige Verbindungen supraleitend, die hexagonales Gitter besitzen. Die röntgenographische Bestimmung der Kristallform der Verbindungen ist zum größten Teil von Becker und Ebert*, bei Wolfram, Molybdän und ihren Verbindungen von Westgren und Phragmén** durchgeführt worden. Die röntgenographischen Ergebnisse betreffs des Gitters der anderen Metalle sind dem Buch von R. Glocker*** entnommen. Beim Übergang vom Metall zur Verbindung bleibt die Kristallform im allgemeinen nicht erhalten. Unter den Metallen kristallisiert keins mit flächenzentriertem kubischen Gitter, während die Verbindungen zum großen Teil Steinsalztypus besitzen.

Wesentlich erscheint die Frage, wie sich die Entfernung der Metallatome beim Eingehen der Verbindung ändert. Betrachten wir z. B. Tantalcarbid, so ist die kleinste Entfernung zweier Atome in dem körperzentrierten kubischen Gitter des Metalls, da die Gitterkonstante nach der Tabelle $3{,}27 \cdot 10^{-7}$ mm ist, $\frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot 3{,}27 \cdot 10^{-7} = 2{,}83 \cdot 10^{-7}$ mm. Die kleinste Entfernung zweier Atome in der Verbindung mit flächenzentriertem kubischen Gitter ist, da die Gitterkonstante $4{,}49 \cdot 10^{-7}$ mm beträgt, $\frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot 4{,}49 \cdot 10^{-7} = 3{,}17 \cdot 10^{-7}$ mm. Danach ist nicht nur die Gitterkonstante bei der Verbindung größer als beim reinen Metall, sondern auch der kleinste Abstand, den zwei Metallatome in den beiden Fällen haben. Dies ist bemerkenswert mit Rücksicht auf die vielfach vertretene Meinung, daß die Supraleitfähigkeit dadurch zustande kommt, daß die Elektronenbahnen im supraleitenden Zustand des Metalls direkt von einem Atom zum anderen Atom übergehen. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die oben angegebenen Werte für die kleinsten Abstände der Atome nur bei Zimmertemperatur gelten, und daß die Berechnung der Abstandsänderung beim Heruntergehen zu den Sprungpunktstemperaturen wegen der ungenügenden Kenntnis der dazu erforderlichen Konstanten unsicher ist. Es scheint allerdings nicht so, als ob in niedrigen Temperaturen das Gegenteil wie bei Zimmertemperatur der Fall ist, d. h., daß dort der kleinste Abstand der Atome in der Verbindung kleiner ist als im Metall.

Ganz unberührt bleibt bei dieser Betrachtung die Frage, wie die Größe der äußersten Elektronenbahnen durch die eingelagerten Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatome beeinflußt wird.

---

* K. Becker u. F. Ebert, ZS. f. Phys. **31**, 268—272, 1925.
** W. Westgren u. W. Phragmén, ZS. f. anorg. Chem. **156**, 27—36, 1926.
*** R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen.

Nimmt man an, daß die Supraleitfähigkeit dadurch zustande kommt, daß die freien Elektronen nicht mehr ihre kinetische Energie an die Atome oder Atomreste abgeben können, so wäre es sehr bemerkenswert, daß dies sowohl bezüglich der Metallatome wie bezüglich der Stickstoff- oder Kohlenstoffatome zutrifft. Ähnliches gilt auch betreffs des Cu S, an dem früher Supraleitfähigkeit festgestellt wurde*.

Jedenfalls hat es den Anschein, daß die weitere Verfolgung dieser Fragen vielleicht einmal etwas Licht auf das Wesen der Supraleitfähigkeit werfen kann.

---

* W. Meissner, ZS. f. Phys. **58**, 305, 1929.

Über die Beeinflussung der selektiven Reflexion der Quecksilberresonanzlinie durch Fremdgase.

Von **Otto Schnettler** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1930.)

Selektive Reflexion, die mit der „kohärenten Streuung" identisch ist, und Resonanzfluoreszenz unterscheiden sich im Versuch durch ihre Auslöschbarkeit. Aus der geringen Beeinflussung der selektiven Reflexion durch Fremdgase (im Gegensatz zur starken Auslöschung der Fluoreszenz) geht hervor, daß die für die Spiegelung verantwortlichen Elementarprozesse keine Anregungsprozesse von Atomen mit Lebensdauer sind.

Wird Quecksilberdampf mit dem Licht seiner langwelligsten Absorptionslinie 2536,7 Å bestrahlt, so beobachtet man bei niederen Drucken und Fehlen von Fremdgasen die sogenannte Resonanzfluoreszenz. Das gesamte absorbierte Licht wird ohne Wellenlängenänderung als Fluoreszenzlicht nach allen Seiten wieder reemittiert (Wood*). Die Polarisation dieses Fluoreszenzlichtes hängt, wie Hanle, Wood und Ellet und von Keussler** zeigten, von der Polarisation des erregenden Lichtes ab. Bei Anregung mit linear polarisiertem Licht erhält man bei niederen Drucken und Vermeidung von störenden Magnetfeldern wiederum linear polarisiertes Licht. Elliptisch polarisiertes Licht der anregenden Strahlung ergibt elliptisch polarisierte Reemission usf. Sowohl bei Steigerung des Quecksilberdampfdruckes, als auch bei Zusatz von Fremdgasen wird die Fluoreszenz abgeschwächt (Stuart***) und depolarisiert (von Keussler**). Diese letzteren Prozesse werden durch die sogenannten Stöße zweiter Art hervorgerufen. Um ein Beispiel ihrer Häufigkeit zu geben, sei erwähnt, daß ein Wasserstoffzusatz von 0,2 mm Druck die Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers von 10^{-3} mm Dampfdruck auf die Hälfte herabsetzt. Bei CO_2 beträgt der Halbwertsdruck 2,1 mm.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt Hg-Dampf bei höheren Drucken. Wood**** hat gefunden, daß vom Quecksilberdampf von etwa $^1/_8$ Atm. an aufwärts die Linie 2536,7 Å und ihr eng benachbarte Linie (z. B. Eisenlinie: 2535,6 Å) wie von einem Spiegel selektiv reflektiert werden.

---

* R. W. Wood, Phys. ZS. **13**, 353, 1912.

** W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924; R. W. Wood und W. Ellet, Proc. Roy. Soc. **103**, 396, 1923; Phys. Rev. **24**, 243, 1924; W. von Keussler, Phys. ZS. **27**, 313, 1926; Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.

*** H. Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

**** R. W. Wood, Phys. ZS. **10**, 425, 1909; **13**, 353, 1912.

Wood gibt an, daß bei einem Quecksilberdampfdruck, der einer Temperatur von 400° entspricht, die von der Grenzfläche Quarz—Quecksilberdampf reflektierte Intensität etwa den vierfachen Betrag* habe als die von der Grenzfläche Quarz—Vakuum reflektierte. Rump** hat die Spiegelung noch herab bis zu 12 mm verfolgen können. Er hat ferner gezeigt, daß die Halbwertsbreite der selektiv gespiegelten Linie mit der Halbwertsbreite der einfallenden Spektrallinie identisch ist. Sie hängt nicht von der Temperatur des spiegelnden Quecksilberdampfes ab, während die Breite der Fluoreszenzlinie von der Temperatur des fluoreszierenden Gases abhängig ist. Die Polarisation des am Quecksilberdampf gespiegelten Lichtes der Linie 2536,7 Å gehorcht, wie Wood zeigen konnte, den Gesetzen der metallischen Reflexion. So wird linear polarisiertes Licht, wie es sich aus den Fresnelschen Gleichungen für Metallreflexion ergibt, je nach dem Einfallswinkel mehr oder weniger als elliptisch polarisiertes reflektiert.

Es bestehen folglich für die Reemission der Linie 2536,7 Å von Quecksilberdampf zwei ganz verschiedene Mechanismen. Die Fluoreszenz nimmt von Drucken von 10^{-3} mm an aufwärts insgesamt ab, obgleich nach Orthmann und Pringsheim*** bis zu Drucken von etwa 1 Atm. sensibilisierte Fluoreszenz sich noch nachweisen läßt, während die Spiegelung schon bei einem Druck von 12 mm merklich wird und mit wachsendem Hg-Dampfdruck zunimmt. Die Spiegelung, mit der wir es in der folgenden Arbeit zu tun haben, beschreibt Wood als eine Erscheinung, die völlig durch die Gesetzmäßigkeiten der klassischen Optik wiedergegeben wird, wenn man die Gesetzmäßigkeiten der anomalen Dispersion des Hg-Dampfes im Gebiet der Linie 2536,7 Å berücksichtigt. Diese besagen, daß der Brechungsindex n nach der kurzwelligen Seite der Linie hin kleiner als 1, nach der langwelligen Seite größer als 1 ist. Das wies schon Wood**** nach, indem er zeigte, daß von einer stark selbstumgekehrten Linie 2536,7 Å der kurzwellige Rand bedeutend stärker reflektiert wird als der langwellige.

Für die theoretische Deutung ist wichtig, daß die Spiegelung mit der „kohärenten Streuung" identisch ist, die in der Quantentheorie der Dispersion† behandelt wird. An einer ebenen Fläche bewirkt die kohärente Streuung für das eintretende Licht Brechung, insbesondere auch Dispersion,

---

* R. W. Wood, Phil. Mag. **32**, 329, 1916; **44**, 1105, 1922.
** W. Rump, ZS. f. Phys. **29**, 196, 1924.
*** W. Orthmann und P. Pringsheim, ebenda **35**, 626, 1926.
**** R. W. Wood, Phys. ZS. **10**, 425, 1909; Phil. Mag. **32**, 329, 1916.
† R. Ladenburg, F. Reiche, E. Schrödinger, siehe A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 193.

für das wieder austretende Licht Spiegelung. In der klassischen Theorie, auf die wir uns auf Grund des Korrespondenzprinzips beziehen, unterscheidet man erzwungene und freie Schwingungen. Bei der Dispersion sind die erzwungenen Schwingungen das Wesentliche. Die erzwungene Schwingung als solche überdauert die anregende Schwingung nicht. Sie entspricht also nicht angeregten Atomen mit Lebensdauer. Wir wollen die Hypothese machen, daß auch bei der Dispersionserscheinung der selektiven Spiegelung angeregte Atome mit Lebensdauer keinen Beitrag zur Spiegelung liefern; dann ist keine Auslöschung durch Stöße zweiter Art zu erwarten. Die

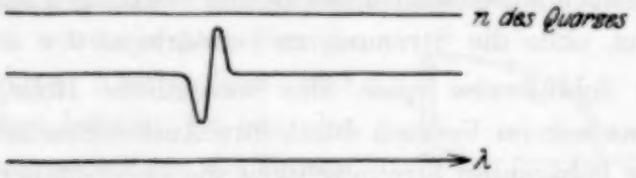


Fig. 1. Schematische Darstellung des Verlaufs des Brechungsindex des Hg-Dampfes bei 2536,7 Å.

Streuung läßt sich unter dieser Voraussetzung im Versuch von der Fluoreszenz unterscheiden, die vermöge der Lebensdauer der angeregten Atome durch Stöße zweiter Art ausgelöscht werden kann*.

Die nächstliegende Auffassung ist: Bestrahlung des Quecksilberdampfes kann zwei Vorgänge verursachen, Anregung der Atome (anschließend Fluoreszenzstrahlung oder Auslöschung durch Stöße zweiter Art) und außerdem Streuung. Zunächst könnte man vermuten, daß ein Wahrscheinlichkeitsverhältnis zwischen diesen beiden Vorgängen besteht, beobachtet als das Intensitätsverhältnis Fluoreszenz/Streuung, das für das Atom charakteristisch ist und nicht vom Druck abhängt. Mit dieser Vermutung steht jedoch die Beobachtung im Widerspruch. Bei *niederem* Hg-Druck (10^{-3} mm Druck) ist praktisch nur Fluoreszenz vorhanden und keine nachweisbare Streuung, denn die beobachtete Strahlung ist vollständig auslöschbar, z. B. durch reichlichen Wasserstoffzusatz. Hieraus folgt, daß für das ungestörte Atom die Wahrscheinlichkeit der Fluoreszenz groß ist gegen die Wahrscheinlichkeit der Streuung. Andererseits reflektiert Quecksilberdampf bei *hohem* Druck nach Wood annähernd 25% des einfallenden Lichtes (berechnet auf die Oberfläche Quecksilberdampf–Vakuum). Hierbei bewirken also nur 75% des einfallenden Lichtes Anregung von Atomen in gewöhnlichem Sinne. Diese Anregungsenergie wird zum wesent-

* Auf die weitergehenden Schlüsse über diesen besonderen Streuvorgang, die W. Rump (ZS. f. Phys. **29**, 196, 1924) aus der Beobachtung der Dopplerbreite bei Fluoreszenz und Spiegelung zog, sei hier nur hingewiesen.

lichen Teil durch Stöße zweiter Art in Wärmeenergie umgewandelt. Daß auch bei hohem Druck diese gewöhnliche Anregung von Atomen stattfindet, wird durch die Beobachtung von Orthmann und Pringsheim* bewiesen, nach der auch bei hohem Quecksilberdampfdruck die sensibilisierte Fluoreszenz von zugemischtem Thalliumdampf erhalten bleibt.

Zur Deutung muß man annehmen, daß hoher Druck zweierlei Wirkung hat: durch Stöße zweiter Art werden die angeregten Atome ausgelöscht; außerdem aber wird die Wahrscheinlichkeit der Streuung durch irgendeine Kopplung zwischen benachbarten Quecksilberatomen verstärkt. Fremdatome dagegen üben nur die eine dieser beiden Wirkungen aus; sie vernichten die Fluoreszenz, ohne die Streuung zu verstärken.

In dieser Schlußweise spielt eine wesentliche Rolle, daß Streuung und Fluoreszenz sich im Versuch durch ihre Auslöschbarkeit unterscheiden lassen, weil der kohärenten Streuung nicht die Lebensdauer des angeregten Zustandes zugeschrieben wird, die für die Fluoreszenz unzweifelhaft nachgewiesen ist (z. B. durch Lichtabsorption und anomale Dispersion, die durch Anreicherung angeregter Atome entsteht). Deshalb ist es wichtig, sicherzustellen, daß die Streuung auch unter den äußersten Bedingungen nicht ausgelöscht wird, unter denen die Fluoreszenz praktisch spurlos verschwindet. Dies ist die Aufgabe der folgenden Arbeit.

Die wirksamste Auslöschung der Fluoreszenz wird durch H_2-Zusatz erzielt: 0,2 mm H_2 setzen die Fluoreszenz auf 50% herab. Wenn unsere Annahmen richtig sind, sollte die Spiegelung dagegen durch H_2-Zusatz nur insoweit beeinflußt werden, als durch Verbreiterung des Absorptionsgebietes infolge Stoßdämpfung der Gang des Brechungsindex im Gebiete der anomalen Dispersion verändert wird. Aus diesen Überlegungen heraus wurde in dieser Arbeit untersucht, ob und inwieweit die Stärke der Spiegelung der Linie 2536,7 Å an Hg-Dampf hohen Druckes durch Zusatz von Fremdgas zum Hg-Dampf beeinflußt wird. Bei der Wahl der Versuchsanordnung konnten die Erfahrungen von Wood, Rump und Pollähn** benutzt werden.

Versuchsanordnung und Gang der Untersuchung. Zur Messung der reflektierten Intensität wurde nicht wie von Rump und Pollähn die Photo-

* W. Orthmann und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **35**, 626, 1926. Offenbar folgt auf die Anregung zunächst durch Stoß zweiter Art Übergang in den metastabilen Hg-Zustand, der anschließend ein Tl-Atom anregt. Die angeregten Tl-Atome scheinen auffallend unempfindlich gegen Auslöschung durch Zusammenstöße mit normalen Hg-Atomen zu sein.

** Hamburger Dissertation 1928.

zelle benutzt, sondern die Versuchsanordnung war ähnlich der von Wood*. Die reflektierte Strahlung wurde mit der photographischen Platte aufgenommen und die Schwärzung photometriert. Zur Erzeugung des hohen Quecksilberdampfdruckes diente ein dickwandiges Quarzgefäß, das sich in einem elektrischen Ofen befand. Als Stirnfläche war eine plane, schwach prismatische Quarzplatte aufgeschmolzen. Diese gestattete, die von der äußeren (Luft—Quarz) und der inneren Grenzfläche (Quarz—Quecksilberdampf) reflektierten Bilder bequem voneinander zu trennen. Das Quarzgefäß konnte nicht etwa mit einem Tropfen Quecksilber als Bodensatz abgeschmolzen und in den Ofen gebracht werden wie von den früheren Autoren. Dann würde ja jede Fremdgaszufuhr erneutes Abschmelzen und Justieren erfordert haben. Es war also nötig, das Versuchsgefäß mit der Pumpe und dem Vorratsgefäß für Zusatzgase in Verbindung zu belassen. Zu diesem Zwecke war das Gefäß an eine starke Kapillare aus Quarz angesetzt, mit der es in den Ofen hineingehalten wurde. Die Quarzkapillare endete in einen Barometerverschluß, der einerseits mit einem Quecksilbersteigrohr, andererseits mit der Verbindung zur Pumpe verkittet war. Die Kittstellen waren so fest und die Kapillare so stark, daß eine Verrückung des Gefäßes im Ofen nicht zu befürchten war, zumal ein Teil der Kapillare auf der Ofenwand auflag. Da das Gefäß im Ofen nahe dem Quarzfenster sich befand und mithin seine Stirnfläche nicht an dem Ort höchster Temperatur, wurde zur Vermeidung der Quecksilberkondensation auf der Stirnfläche ein kleiner Zusatzofen um diese herumgelegt, so daß die Temperatur dort stets höher war als in der Umgebung. Daß tatsächlich keine Kondensation des Quecksilberdampfes auftrat, ließ sich mittels sichtbaren Lichtes nachweisen.

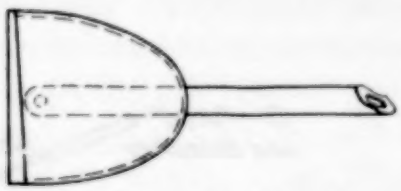


Fig. 2. Aufsicht des Gefäßes.

Nach Evakuieren des Quarzgefäßes wurde durch Heben einer Kugel mit Quecksilber dieses durch das Steigrohr und die Quarzkapillare hochgedrückt und zwar bis zum Ansatz der letzteren an das Gefäß. In der ersten Zeit machte es Mühe, das Quecksilber bei hohen Temperaturen im Gefäß zu behalten. Denn wurde das flüssige Quecksilber durch den hohen Dampfdruck durch die Kapillare hinausgedrückt, und hob man dann die Kugel höher, um es wieder in das Gefäß hineinzudrücken, so verursachte das nachsteigende kältere Quecksilber eine Kondensation des vorhandenen

* R. W. Wood, Phil. Mag. **32**, 329, 1916.

Dampfes und schoß mit solcher Gewalt in das plötzlich evakuierte Gefäß, daß dieses zerschlagen wurde. Dieser Übelstand konnte nur dadurch beseitigt werden, daß ein fester Verschluß das im Ofen befindliche Gefäß gegen die äußere Anlage absperrte. Zu diesem Zwecke wurde an der Barometerverschlußstelle das Quecksilber eingefroren. Während der Dauer eines Versuchs (vom Augenblick des Heizens bis zu dem, wo beim Erkalten der Dampfdruck wiederum nur gering war) tropfte flüssige Luft auf diese Stelle, so daß sich dort ein unnachgiebiger Verschluß von festem Quecksilber bildete. Die flüssige Luft wurde im Dewargefäß durch eine Heizspirale zum Verdampfen gebracht und durch ein Dewarrohr an die betreffende

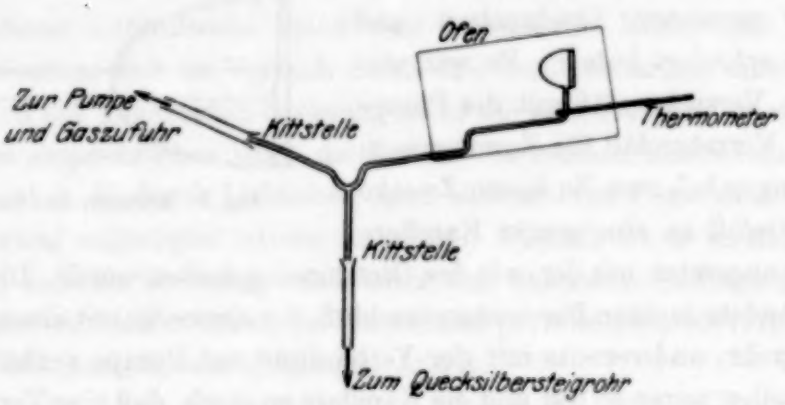


Fig. 3. Seitenansicht des Versuchsgefäßes.

Stelle geleitet. Dieser Verschluß hielt Drucken von mehr als 8 Atm. gut stand. Die Temperatur und somit der Druck des gesättigten Quecksilberdampfes wurde mit einem Quecksilber-Stickstoffthermometer gemessen. Dessen Kugel befand sich im Ofen neben der Kapillare direkt unterhalb des Gefäßes. Das Thermometer war mittels eines Platinwiderstandsthermometers geeicht.

Belichtet wurde mit monochromatischem Licht der Quecksilberlinie 2536,7 Å. Als Lichtquelle diente eine vertikale Quecksilberbogenlampe, die mit Akkumulatorenstrom von 1,9 Amp. brannte, gut wassergekühlt wurde und deren Entladung mit einem kleinen Magnetfeld gegen die Quarzwand gedrückt wurde, so daß die Selbstumkehr der Linie 2536,7 Å möglichst gering war. Außerdem befand sich eine Selbstinduktion im Stromkreis. Das Licht dieser Lampe fiel auf den Spalt eines Monochromators, dessen Austrittsspalt nur von 2536,7 Å beleuchtet war. Da die aus dem Monochromator austretende Intensität zu stark war, wurde sie mittels einer Lösung von Benzol in Alkohol entsprechend geschwächt. — Benzol

zeigt gerade bei 2536,7 Å starke Absorption. — Der Austrittsspalt wurde durch eine Quarzlinse auf die Stirnfläche des im Ofen befindlichen Quarzgefäßes abgebildet. Die von der äußeren und inneren Grenzfläche reflektierten Bilder des Spaltes bildete eine gemeinsame Linse scharf auf die photographische Platte ab, die in einer Kassette von einer einfachen Vorrichtung gehalten wurde. Der Strahlengang wurde mit Urangla kontrolliert. Die Linse zwischen dem Spalt des Monochromators und dem Versuchsgefäß wurde stark abgeblendet, um außer durch die Benzollösung auch hierdurch die Lichtstärke so zu schwächen, daß bequeme und gut meßbare Expositionszeiten (40 sec) benutzt werden konnten.

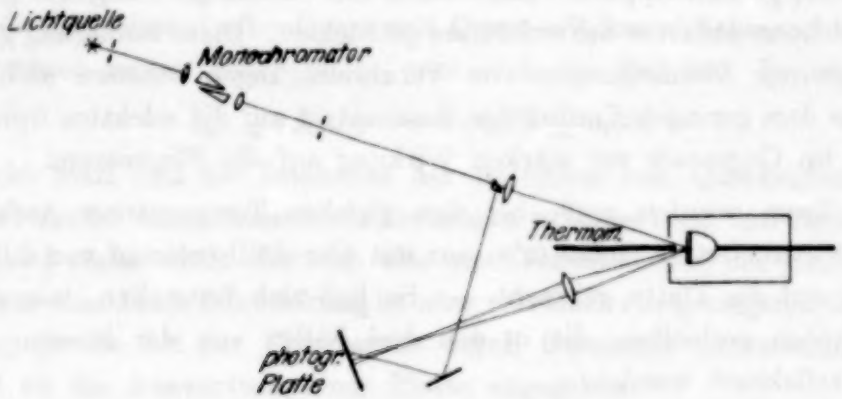


Fig. 4. Versuchsanordnung.

Gleichzeitig ergibt das Abblenden den Vorteil einer schärferen Abbildung der beiden Spaltbilder, die gut voneinander getrennt auf der Platte erschienen. Unter diesen Bedingungen konnten die verschiedenen Schwärzungen (Intensitäten) einwandfrei miteinander verglichen werden. — Außer den beiden Spaltbildern wurde noch eine Lichtmarke der aus dem Monochromatorspalt austretenden Strahlung direkt und gleichzeitig auf die Platte gebracht. Dazu befand sich vor der ersten Linse ein kleines, totalreflektierendes Prisma und an anderer Stelle eine Quarzplatte als Spiegel. Das Verhältnis der Intensität dieser Lichtmarke zu der, die von der äußeren Grenzfläche (Luft—Quarz) reflektiert wurde, zeigte ein geringes Sinken des Reflexionsvermögens des Quarzes bei höheren Temperaturen.

Der Gang einer Aufnahmereihe war folgender:

1. Nachdem die Lampe eingebrannt war (es wurde nach der Zündung stets $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde gewartet), das Quecksilber auf die oben beschriebene Weise in das evakuierte Gefäß gebracht und der feste Verschluß hergestellt war, wurde die Spiegelung an den beiden Grenzflächen zuerst

bei Zimmertemperatur aufgenommen. Dann, nachdem eine Temperatur von 371 $\pm$ $^1/_2{}^0$ erreicht war (Hg-Dampfdruck: p = 97,8 cm) wurde eine zweite Aufnahme gemacht; eine dritte bei 415 $\pm$ $^1/_2{}^0$ (p = 196,4 cm) und eine vierte bei 481 $\pm$ $^1/_2{}^0$ (p = 486,5 cm).

2. Nach Erkalten des Ofens und erneutem Evakuieren des Versuchsgefäßes wurde Wasserstoff von 50 cm Druck bei Zimmertemperatur in dasselbe hineingelassen, dann das Quecksilber wieder hineingedrückt und das flüssige Quecksilber an der Verschlußstelle eingefroren. Auf dieselbe Platte wurde bei den gleichen Temperaturen wieder die Reflexion von der vorderen und hinteren Grenzfläche aufgenommen. — Der Wasserstoff wurde einem Kippschen Apparat entnommen, mit Kaliumpermanganat gereinigt und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Diese Reinigung genügte, denn geringe Beimengungen von Verunreinigungen schaden nichts, wie sich aus dem geringen Einfluß des Gaszusatzes auf die selektive Spiegelung ergibt, im Gegensatz zur starken Wirkung auf die Fluoreszenz.

3. Dann wurden noch bei den gleichen Temperaturen Aufnahmen nur mit evakuiertem Gefäß (also nur mit Quecksilberdampf von 0,001 mm Druck) auf die Platte gebracht. — So ließ sich feststellen, wie sich die Intensitäten verhielten, die in den drei Fällen von der inneren Grenzfläche reflektiert wurden.

4. Nach diesen drei Aufnahmereihen wurden zum Zwecke der Auswertung noch Intensitätsmarken auf der Platte angebracht. Diese mußten mit der gleichen Wellenlänge erzeugt werden. Deshalb wurde vor den Monochromatorspalt ein totalreflektierendes Prisma gesetzt. Das Licht wurde durch geeichte Siebblenden geschwächt, die vor einer Linse befestigt wurden. Die Platte befand sich hierbei natürlich an anderer Stelle als bei den obigen Aufnahmen. Um auch hier Fehler in den Belichtungszeiten, die die gleichen wie oben waren (40 sec), und eventuelle Schwankungen der Lichtquelle auszumerzen, wurde neben jeder Intensitätsmarke die aus dem Spalt austretende Intensität ungeschwächt mitphotographiert. Die Schwärzungen der Marken wurden dann beim Photometrieren entsprechend korrigiert. Die Platten wurden immer unter möglichst gleichen Bedingungen entwickelt. Doch wurden nur die verschiedenen Aufnahmen ein und derselben Platte verglichen, also jede Platte für sich ausgewertet.

Auswertung der Aufnahmen. Die so gewonnenen Aufnahmen wurden mit dem Koch-Goosschen Registrierphotometer ausgewertet, und zwar wurden die Ausschläge des Elektrometers abgelesen. Ein Schwärzungskeil, dessen Schwärzungsstufen bekannt waren und der vor der Photometrierung

jeder Platte durchphotometriert wurde, gab die Beziehung: Schwärzung —Ausschlag an. Dann wurden die Intensitätsmarken und die Bilder des Spaltes (Lichtmarke; Reflexion von den beiden Grenzflächen: Quarz —Quecksilberdampf und Luft—Quarz) an einander entsprechenden Stellen photometriert, die durch eine Marke am Monochromatorspalt gekennzeichnet waren. Mit Hilfe der Intensitätsmarken ließ sich der Logarithmus der Intensitäten bei den drei Spaltbildern ermitteln.

Als Maß des Reflexionsvermögens des Quecksilberdampfes diente das Verhältnis der von der äußeren Grenzfläche (Luft—Quarz) reflektierten Intensität zu der von inneren (Quarz—Quecksilberdampf) reflektierten. Dabei mußte vorausgesetzt werden, daß dies Verhältnis bei evakuiertem Gefäß (Grenzflächen: Luft—Quarz und Quarz—Vakuum) bei verschiedenen Temperaturen immer gleich bleibt, was auch der Fall ist. Es ist

$$I_{\text{L.–Q.}} : I_{\text{Q.–V.}} = 1 : 0{,}72 \pm 0{,}03.$$

Vergleicht man nun die Intensität der Reflexion von Quecksilberdampf allein mit der bei einem Zusatz von Fremdgas, so findet man, daß die letztere etwas geschwächt wird. Es tritt also eine Verminderung des Reflexionsvermögens ein. Diese Schwächung ist aber von einer viel geringeren Größenordnung als die bei der Fluoreszenz durch Gaszusatz eintretende. Als Beispiel sei die Auswertung einer Platte angegeben:

	$I_{\text{Luft–Quarz}} : I_{\text{Quarz–Hg}} = \text{Dampf}$		
	371°	415°	481°
I. Nur Hg-Dampf	1 : 2,10	1 : 2,54	1 : 3,05
II. Mit H_2-Zusatz	1 : 1,53	1 : 2,02	1 : 2,51
III. Nur Vakuum	1 : 0,74	1 : 0,71	1 : 0,72
Schwächung von $I_{\text{Q.–Hg}}$ [(II) : (I)] auf . .	73 %	80 %	82 %

Setzt man hier die reflektierte Intensität ($I_{\text{Q.–Hg}}$) im Falle (III.) in Beziehung zu der im Falle (I.), so ersieht man auch den Anstieg der Reflexion auf das 3-, 3,6- und 4,3-fache. Wood fand, wie oben erwähnt, bei hoher Temperatur die Reflexion der hinteren Grenzfläche etwa viermal so groß als bei Zimmertemperatur. Alle Platten wurden zweimal photometriert, um Ungenauigkeiten bei der Ablesung der Elektrometerausschläge des Photometers auszumerzen und Fehler, die dadurch entstanden, daß beim zweiten Male die Platte vielleicht nicht an genau derselben Stelle photometriert wurde wie bei der ersten Photometrierung. Dabei zeigten sich Schwankungen bis zu 5%. Auch der Prozentsatz der Schwächung ist bei den einzelnen Versuchsreihen etwas verschieden, doch ist der Gang der

Schwächung mit der Temperatur bzw. Druck immer der gleiche. Aus einer Reihe von Aufnahmen mit und ohne Wasserstoffzusatz von 50 cm Druck ergibt sich so ein Mittelwert der Schwächung:

bei 371°	auf 73%
415°	78%
481°	84%.

Nimmt man ein anderes Zusatzgas und wählt seinen Druck so, daß die Zahl der Zusammenstöße zwischen Quecksilberatomen und Fremdgasmolekülen die gleiche bleibt wie beim Zusatz von Wasserstoff, dann zeigt sich die gleiche Beeinflussung.

Es wurde CO_2 von 160 cm Druck bei Zimmertemperatur hinzugesetzt. CO_2 beeinflußt nämlich, wie oben erwähnt wurde, die Fluoreszenz in bedeutend geringerem Maße als Wasserstoff. CO_2 wurde ebenfalls aus einem Kippschen Apparat entnommen. Bei dem hohen Druck war es ziemlich schwierig, das Quecksilber ins Versuchsgefäß hineinzudrücken. Auch konnten wegen der Gefahr, daß bei 481° der Druck, der auf 11 Atm. ansteigen würde, das Gefäß zersprengen könnte, nur bei den beiden niedrigeren Temperaturen Aufnahmen gemacht werden. CO_2 von 160 cm Druck verursacht eine Schwächung der Reflexion des Quecksilberdampfes:

bei 371°	auf 73,4%
415°	76,8%

Auch diese Werte sind eine Mittelbildung mehrerer Aufnahmereihen. Innerhalb der Genauigkeit sind die Werte der Beeinflussung bei beiden Gasen gleich.

Ein Versuch mit geringerem Zusatz von Wasserstoff zeigte auch geringere Schwächung: H_2 von 27 cm Druck bei Zimmertemperatur setzt bei 371° die Reflexion auf 80,5% herab. Geringerer CO_2-Zusatz zeigte ebenfalls geringere Schwächung als bei den Versuchen oben.

Es soll nun noch für die einzelnen Fälle

$$\frac{Z_1}{Z_1 + Z_2}$$

gebildet werden, wobei Z_1 die Zahl der Zusammenstöße zwischen H_2 und Hg in der Volumen- und Zeiteinheit, Z_2 die Zahl der Zusammenstöße zwischen Hg und Hg in der Volumen- und Zeiteinheit ist. Das Verhältnis $\frac{Z_1}{Z_1 + Z_2}$

zeigt an, welchen Anteil die Wasserstoffmoleküle nehmen an der Zahl aller Zusammenstöße, die die Quecksilberatome erleiden. Es ergibt sich:

1. für 371°: $\frac{Z_1}{Z_1 + Z_2} = 0{,}95.$
2. für 415°: $= 0{,}9.$
3. für 481°: $= 0{,}8.$

Für CO_2 ergeben sich die gleichen Stoßzahlen.

Man sieht also, daß der Gang der prozentualen Abnahme der Zusammenstöße zwischen H_2 und Hg und der Gang der Schwächung der Reflexion derselbe ist.

Fassen wir die Resultate zusammen, so ergibt sich, daß die Intensität der selektiven Spiegelung der Linie 2536,7 Å an Quecksilberdampf hohen Druckes durch Gaszusatz nur sehr wenig beeinflußt wird. Ein Zusatz von etwa $^2/_3$ Atm. Wasserstoff (bezogen auf normale Temperatur) verursacht bei einem Drucke von 6,4 Atm. Quecksilberdampf eine Schwächung der Reflexion auf 84%. Zum Vergleich sei nochmals erwähnt, daß die Intensität der Resonanzfluoreszenz durch Zusatz von 0,2 mm H_2 auf die Hälfte herabgesetzt wird. Diese Verschiedenheit der Größenordnung der Einwirkung spricht für die Richtigkeit der oben erwähnten Auffassung, daß bei der Spiegelung die Lebensdauer des angeregten Zustandes keine Rolle spielt, denn die Anregung würde unter den gewählten Bedingungen durch Stöße zweiter Art bei den gewählten Gaszusätzen praktisch vollkommen in Wärmebewegung umgesetzt werden. Der Einfluß von Gaszusätzen auf die Spiegelung ist von der Größenordnung, die man nach der klassischen Theorie durch Stoßverbreiterung des Absorptionsgebietes verstehen kann. Durch Verbreiterung des Absorptionsgebietes aber wird bekanntlich der Gang des Brechungsindex durch das Absorptionsgebiet so verändert, daß die Extremwerte im Zentrum der Linie verkleinert werden. Mit der Differenz des Brechungsindex des Hg-Dampfes gegen den des Quarzes ändert sich dann die Stärke der Reflexion. Eine rein quantentheoretische Deutung der selektiven Spiegelung steht noch aus. Sie wird das Resultat wiedergeben müssen, daß die für die Spiegelung verantwortlichen Elementarprozesse jedenfalls keine Anregungsprozesse von Atomen mit einer mittleren Lebensdauer darstellen, wie sie normalerweise für angeregte Atome sich nachweisen läßt. Offenbar gelten für das gekoppelte System vieler Atome, das wir nach den obigen Ausführungen bei der selektiven Spiegelung anzunehmen haben, ganz andere Gesetzmäßigkeiten.

Zusammenfassung. Aus dieser Arbeit geht hervor, daß bei der selektiven Reflexion der Linie 2536,7 Å an Hg-Dampf hohen Druckes ein Zusatz von Fremdgas eine andere Wirkung zeigt als bei der Fluoreszenz. Diese wird von verschiedenen Gasen verschieden stark geschwächt, wogegen bei der Spiegelung die Wirkung verschiedener Gase die gleiche ist, sofern die Zahl der Zusammenstöße mit Hg-Atomen gleich ist. Daraus geht hervor, daß in beiden Prozessen die Art der Stöße verschieden sein muß. Bei der Fluoreszenz sind es Stöße zweiter Art. Bei der Spiegelung hingegen bewirken die Stöße eine Veränderung des Brechungsindex im Gebiet der anomalen Dispersion, indem durch Stoßdämpfung das Absorptionsgebiet der Linie 2536,7 Å verbreitert wird.

Herrn Prof. Franck schulde ich herzlichen Dank für die Anregung und ständige Förderung dieser Arbeit. Mein Dank gilt auch den Assistenten des Instituts, insbesondere Herrn Prof. Oldenberg und Herrn Dr. Cario, für manche wertvollen Ratschläge.

Ein kleiner Apparat zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen.

Von **Martin Ruhemann** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1930.)

Es wird ein sehr einfacher, auf dem Lindeprinzip beruhender Apparat beschrieben, der es gestattet, mit einem Bad von flüssiger Luft Versuche bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs, und mit einem Bad von flüssigem Wasserstoff Versuche bei Heliumtemperaturen auszuführen. Die Leistungen und Anwendungsmöglichkeiten des Apparates werden diskutiert.

Das Interesse an der Erzeugung sehr tiefer Temperaturen hat in den letzten Jahren stark zugenommen, und der Grund, weshalb bisher nur wenige Institute Versuche in der Nähe des absoluten Nullpunktes unternommen haben, ist zum großen Teil nur in der Kostspieligkeit der benötigten Anlagen zu suchen. Als Vorbedingung für die Ausführung von Versuchen bei tiefen Temperaturen galt bis vor kurzem die Herstellung größerer Mengen von flüssigem Wasserstoff bzw. flüssigem Helium. Hierzu wurde außer dem in wissenschaftlichen Laboratorien schwer zu konstruierenden Verflüssigungsapparat ein Kompressor benötigt, dessen Anschaffungskosten einige tausend Mark betragen konnten.

Nun handelt es sich bei vielen Versuchen um die Abkühlung eines kleinen Probekörpers, der dann während der Dauer eines Versuches, also höchstens einige Stunden lang, auf der tiefen Temperatur verbleiben muß. Der Wärmeinhalt des zu untersuchenden Körpers ist zumeist verschwindend klein gegenüber der zur Verflüssigung von 1 Liter Wasserstoff oder Helium benötigten Kälteleistung, und mit weniger als 1 Liter wird man bei den meisten bisher üblichen Apparaten kaum auskommen. Hieraus ist ohne weiteres zu ersehen, daß nur ein geringer Prozentsatz der im Bad steckenden Kälte wirklich nutzbringend verwendet wird. Der Rest dient zur Kühlung unwichtiger Apparateteile, oder verdampft infolge ungenügender Isolation. Diese Mängel sind bei den gangbaren Versuchsanordnungen kaum zu vermeiden. Es soll jedoch gezeigt werden, daß eine etwas abgeänderte Form der Apparatur zu einer sehr wesentlichen Rationalisierung und entsprechenden Verbilligung der Laboratoriumskältetechnik führen kann. Insbesondere wird sich ergeben, daß unter Verwendung eines bestimmten Kältebades sehr viele Versuche unternommen werden können bei Temperaturen, die dem nächst tieferen Kältebad entsprechen, daß man also mit Zuhilfenahme von flüssiger Luft bei den Temperaturen des flüssigen

Wasserstoffs und mit flüssigem Wasserstoff bei den Temperaturen des flüssigen Heliums Messungen ausführen kann.

Zur Kälteerzeugung gibt es im wesentlichen zwei Verfahren, das Stufenverfahren, bei dem durch einen an einer Substanz *A* ausgeführten Kälteprozeß der kritische Punkt einer zweiten Substanz *B* unterschritten wird — dieses Verfahren kann bekanntlich unter Zuhilfenahme von 3 Zwischensubstanzen bis zur Verflüssigung des Stickstoffs fortgesetzt werden —, und die Verbindung des Joule-Thomson-Effektes mit dem Gegenstromprinzip von Linde*. Bei der Durchführung von Laboratoriumsversuchen bei tiefen Temperaturen wird es sich im allgemeinen um die Ausgestaltung eines dieser beiden ursprünglich für die Verflüssigung der Gase erdachten Verfahren handeln, indem folgender veränderter Gesichtspunkt gegenüber den in den technischen Betrieben herrschenden auftritt: Während bei den technischen Anlagen die tiefen Temperaturen ein Mittel zur Verflüssigung und damit zur Reindarstellung der Gase bilden, dient im Laboratorium umgekehrt die Gasverflüssigung zur Abkühlung auf tiefe Temperaturen. Vielleicht aus historischen Gründen, indem das Problem der Gasverflüssigung mit dem der Kälteerzeugung stets eng verbunden war, wurde die Tatsache, daß bei der Tieftemperaturforschung das verflüssigte Gas nur ein Mittel zum Zweck ist, zuweilen nicht genügend beachtet.

Nun hat vor kurzem Simon** mit seinem Desorptionsverfahren eine für Laboratoriumszwecke sehr wesentliche Ergänzung des erstgenannten Verfahrens gebracht, indem er die zwischen Stickstoff und Wasserstoff einerseits und zwischen Wasserstoff und Helium andererseits fehlenden Zwischensubstanzen durch „künstliche" Zwischenkörper ersetzt hat, nämlich durch an Kohle adsorbierten Wasserstoff bzw. Helium. Wird bei den tiefsten mit Stickstoff bzw. Wasserstoff erreichbaren Temperaturen das Gas aus der Kohle durch Abpumpen entfernt, so erniedrigt sich infolge der negativ auftretenden Adsorptionswärme die Temperatur, bis der kritische Punkt des betreffenden Gases unterschritten wird. Auf diese Weise ist es möglich, mit verhältnismäßig geringen Kosten in einem nicht speziell als Kältelaboratorium ausgebauten Institut die tiefsten Temperaturen zu erreichen.

---

* Auf das Claudesche Verfahren sei an dieser Stelle nicht eingegangen, da es für Laboratoriumszwecke wohl kaum in Frage kommt.

** F. Simon, Phys. ZS. **27**, 790, 1926; ZS. f. d. ges. Kälteindustrie 1927, Nr. 12; F. Simon und K. Mendelssohn, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Eine wichtige Eigenschaft der Simonschen Anordnung besteht darin, daß kein hoch komprimiertes Helium benötigt wird und daß das gebrauchte Gas quantitativ zurückgewonnen werden kann. Dieser Umstand bildete, als die betreffenden Versuche ausgeführt wurden, eine unerläßliche Eigenschaft jeder Laboratoriumsapparatur, da zu der Zeit komprimiertes Helium im Handel nicht erhältlich war. Infolge der Freigabe des amerikanischen Heliums ist man aber nun in der Lage, Heliumbomben von über 100 Atm. zu einem verhältnismäßig niedrigen Preise zu beziehen, und der Verlust von einigen Litern spielt kaum eine Rolle. Es steht also nunmehr der Weg offen, auch das Lindeverfahren für den Kleinbetrieb bei Heliumtemperaturen zu verwenden, wie dies ursprünglich von Nernst für Wasserstofftemperaturen erfolgreich durchgeführt wurde.

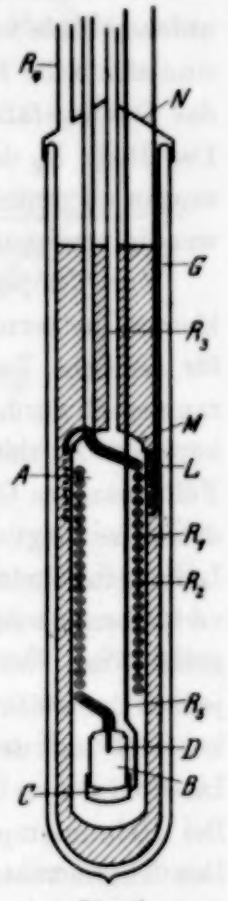


Fig. 1.

Der im folgenden zu beschreibende, auf dem Lindeprinzip beruhende Apparat gestattet es, von der Temperatur der flüssigen Luft ausgehend, in etwa 5 bis 7 Minuten ein kleines Gefäß auf die Temperatur des siedenden Wasserstoffs abzukühlen, und prinzipiell beliebig lange dort zu erhalten. Wenn flüssiger Wasserstoff und komprimiertes Helium zur Verfügung stehen, kann in derselben Zeit der Siedepunkt des Heliums erreicht werden. Nachdem sich einige Kubikzentimeter Kondensat gebildet haben, kann man durch Erniedrigung des Dampfdruckes mit einer Vakuumpumpe die Temperatur im Falle des Wasserstoffs auf 13°, im Falle des Heliums auf etwa 1,9° abs. herabsetzen. Die Herstellung des Apparates kann in jeder Laboratoriumswerkstatt ohne nennenswerte Kosten in wenigen Tagen durchgeführt werden.

Beschreibung des Apparates. Der Apparat wurde vom hiesigen Institutsmechaniker, Herrn A. Hoenow, gebaut, dessen Geschicklichkeit und Erfahrung die Vorarbeiten bedeutend erleichterten. Der wesentliche Teil des Apparates (Fig. 1) besteht aus zwei ineinandergeschobenen und zu einer Spirale von etwa 20 Windungen aufgewickelten Röhren R_1 und R_2, von denen das innere Gas zuführende Rohr R_1 aus Kupfer eine Außenweite von 2 mm und eine Wandstärke von 0,5 mm hat, während die entsprechenden Dimensionen des äußeren Gegenstromrohres R_2 aus

Neusilber 4 und 0,5 mm betragen. Die Doppelspirale wird durch den Messingdeckel M in das 35 mm weite und etwa 200 mm lange Gefäß A geführt, das durch das dünn gezogene Neusilberrohr R_3 evakuiert werden kann. Der eigentliche Kühlraum besteht aus dem Kupferbecher B, dessen Dimensionen in weiten Grenzen willkürlich sind und den jeweiligen Bedürfnissen angepaßt werden können. Für die ersten Versuche war B 15 mm weit und 30 mm hoch. In diesem Gefäß befindet sich am unteren Ende von R_1 die Düse D (s. unten). Am oberen Teil des Apparates sind sämtliche Rohre durch einen stabilen Messingdeckel N geführt, an dem das Dewargefäß G mittels einer Gummimanschette befestigt werden kann. Das Rohr R_4 dient dazu, die Temperatur des Kühlbades in G durch Absaugen zu erniedrigen, was sich aber in den meisten Fällen als nicht notwendig erwiesen hat.

Zur Temperaturmessung diente für die orientierenden Versuche ein kleines Gasthermometer, von der Art, wie es von Simon und Mendelssohn* für ähnliche Zwecke konstruiert wurde. Am unteren Ende des Kühlraumes B wurde ein kleines Gefäß C angelötet und mittels der Neusilberkapillare R_5 mit einem gewöhnlichen Rohrfedervakuummeter verbunden. Füllt man das Gefäß bei Zimmertemperatur mit Helium von Atmosphärendruck, so zeigt das Thermometer bis zu den Temperaturen der flüssigen Luft herab keine große Empfindlichkeit, da der auf Zimmertemperatur verbleibende schädliche Raum im Vakuummeter größer als das Thermometergefäß C ist. Bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs befindet sich jedoch der weitaus größte Teil der Gasfüllung in C, so daß die Empfindlichkeit des Instruments bei abnehmender Temperatur sehr stark anwächst. Im Gebiet von 20^0 abs. können schon halbe Grade gut abgelesen werden. Bei Heliumtemperaturen ist die Empfindlichkeit noch sehr viel größer. Das Thermometer kann bei zwei Temperaturen geeicht werden, woraus die ganze Temperaturskale durch eine einfache Formel zu berechnen ist. Bis auf barometrische Schwankungen bleibt dann das Instrument auf beliebig lange Zeiten konstant.

Der empfindlichste Teil des Apparates ist naturgemäß die Düse. Diese muß sehr eng gewählt werden, da ein wesentlicher Vorteil des Apparates darin besteht, daß nur geringe Gasmengen gefördert werden. Für die meisten Versuche genügt eine Düse, die so beschaffen ist, daß bei einem Bombendruck von 120 Atm. bei Zimmertemperatur etwa 0,5 Liter Wasserstoff von Normalbedingungen in der Minute hindurchströmen. Infolge der

---

* F. Simon und K. Mendelssohn, l. c.

Abnahme der inneren Reibung mit fallender Temperatur ist dann die Strömungsgeschwindigkeit bei Wasserstofftemperaturen wesentlich größer. Als Düse diente zunächst ein auf R_1 aufgelötetes Kupferröhrchen, dessen untere Öffnung so weit konisch zusammengedrückt wurde, bis die erwünschte Strömungsgeschwindigkeit erreicht war. Eine derartige Düse erwies sich auch für die meisten Zwecke als völlig genügend, insbesondere konnte dieselbe Düse unverändert auch für Helium verwendet werden. Handelt es sich jedoch bei längeren Versuchen darum, die Maschine sehr viele Stunden hintereinander laufen zu lassen, oder sollen Serienversuche unternommen werden, so kann es leicht vorkommen, daß sich im Laufe der Zeit die Düse mit Staubkörnchen oder sonstigen vom Gas mitgeführten Verunreinigungen verstopft. Man muß dann das Gefäß B, an dem auch das Thermometergefäß C hängt, auflöten und dann mit Feile und Polierstahl die Düse wieder frei machen. Es ist für diese Zwecke ratsamer, eine von außen her regulierbare Düse zu verwenden. Folgende Konstruktion hat sich sehr bewährt:

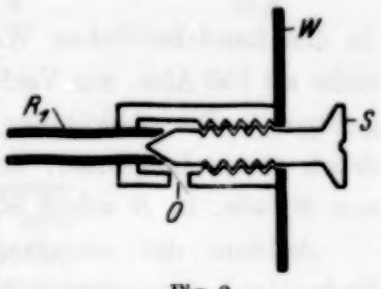


Fig. 2.

In Fig. 2 stellt W einen Teil der Wand von B dar, auf deren Innenseite ein kurzes Rohrstück hart aufgelötet ist, in das das Gas zuführende Rohr R_1 mündet. Dessen Öffnung kann durch den Konus einer von außen durch die Wand geführten Schraube S nach Art eines Nadelventils mehr oder weniger dicht verschlossen werden. Nachdem so die gewünschte Weite der Düse eingestellt ist, wird die Schraube nach außen mit Woodschem Metall abgedichtet und das Gas strömt mit der richtigen Geschwindigkeit durch die Öffnung O in das Kühlgefäß B.

Betrieb des Apparates. Der Apparat wird nun folgendermaßen betrieben: Um den Kühlraum auf die Temperatur des Kältebades zu bringen, wird das Gefäß A zunächst mit Gas von geringem Druck gefüllt. Hat sich diese Temperatur eingestellt, so wird A mit einer Quecksilberpumpe evakuiert und der Kälteprozeß kann beginnen. Das die Kälte erzeugende Gas wird aus der Bombe zunächst durch ein mit Absorptionskohle gefülltes und mit flüssiger Luft gekühltes Rohr geleitet, wo es von Verunreinigungen befreit wird. Von dort strömt es durch die Vorkühlspirale L in das Rohr R_1. Das aus R_2 austretende, entspannte Gas wird entweder ins Freie geleitet, oder, wenn es sich um Helium handelt, in einer leeren Bombe aufgefangen.

Die gewählten Bombendrucke richten sich naturgemäß in erster Linie nach dem Ziel des jeweiligen Versuches. Handelt es sich darum, flüssigen

Wasserstoff bzw. flüssiges Helium zu erzeugen, so wird man nach den Überlegungen von Meissner* denjenigen Ausgangsdruck wählen, der bei der Temperatur des Kältebades auf der Inversionskurve des Joule-Thomson-Effektes des betreffenden Gases liegt. In diesem Zusammenhang seien folgende Zahlenwerte angegeben, die dem Artikel Meissners entnommen sind:

Gas	Temperatur	Inversionsdruck
Wasserstoff	80 abs.	165 Atm.
Helium	15	35

In den handelsüblichen Wasserstoffbomben stehen im allgemeinen nicht mehr als 150 Atm. zur Verfügung, die aber im vorliegenden Falle vollends genügen. Die Abkühlung verläuft zwar bei abnehmendem Bombendruck etwas langsamer, doch genügen zur Erzeugung einer Temperatur von 20° abs. in B schon 80 Atm.

Seitdem das amerikanische Helium zu verhältnismäßig niedrigen Preisen im komprimierten Zustand erhältlich ist, ist die Heliumverflüssigung überall da durchführbar, wo flüssiger Wasserstoff als Kältebad zur Verfügung steht. Die amerikanischen Heliumbomben werden mit einem Druck von 125 Atm. verschifft. Mit einem Wasserstoffreduzierventil von Griesheim wurde für die Verflüssigung der Druck auf 40 Atm. gedrosselt. Die folgenden Tabellen zeigen den Temperaturverlauf für einige typische Versuche.

In den folgenden Tabellen ist unter T die absolute Temperatur, unter t die Zeit in Minuten nach Anstellen des Apparates eingetragen.

Wegen der geringen durchströmenden Gasmengen wird das Kältebad sehr wenig beansprucht. Zur einmaligen Füllung des Dewargefäßes genügt etwa ein Liter flüssige Luft bzw. flüssiger Wasserstoff. Hat der Apparat die Temperatur des Bades angenommen, so sind die durch die Vorkühlung des Gases bedingten Verluste von derselben Größenordnung wie die Eigenverdampfung des Kältebades im Dewargefäß.

Um den Wirkungsgrad des Apparates zu bestimmen, d. h. den Bruchteil des im stationären Zustand durchströmenden Gases, der verflüssigt wird, wurde folgendermaßen verfahren: Nachdem bei einem Wasserstoffversuch der Verflüssigungspunkt erreicht war, wurde der Apparat einige Minuten lang sich selbst überlassen, wobei die durchströmende Gasmenge gemessen wurde. Darauf wurde der Apparat abgestellt, erwärmt und die verdampfende Gasmenge volumetrisch bestimmt. Es ergab sich ein

* W. Meissner, Handb. d. Phys. Bd. XI, S. 298 ff. und 325.

Versuch 8.

Kühlgas: Wasserstoff. Strömungsgeschwindigkeit bei 80° abs: 2,5 Liter pro Min. Bombendruck: 121 Atm.

t	T
0	84
1	78
2	71
3	65
4	59
5	50
6	41,5
7	31,2
8	20,4

Versuch 14.

Kühlgas: Wasserstoff. Strömungsgeschwindigkeit bei 80° abs: 3 Liter pro Min. Bombendruck: 135 Atm.

t	T
0	86
1	78
2	70
3	53
4	35,8
5	20,4

Versuch 10.*

Kühlgas: Helium. Strömungsgeschwindigkeit bei 15° abs: etwa 1,5 Liter pro Min. Druck: 40 Atm.

t	T
0	17,2
1	15,1
2	12,6
3	9,7
4	7,8
5	6,4
6	5,3
7	4,3

Wirkungsgrad von etwa $^1/_7$ bei einem Druck von 100 Atm., der dem theoretischen Wert schon recht nahe kommt. Bei höheren Bombendrucken, bei denen der Wirkungsgrad voraussichtlich größer ist, wurden bisher keine derartigen Versuche ausgeführt.

Handelt es sich darum, zwischen den Temperaturen der flüssigen Luft und des flüssigen Wasserstoffs bzw. des flüssigen Heliums Zwischentemperaturen einzustellen, so geht man am zweckmäßigsten so vor, daß man nach Erreichen der gewünschten Temperatur den Druck an der Bombe drosselt, bis die Wärmezufuhr von außen die Kälteleistung der Maschine gerade kompensiert. Um z. B. eine Temperatur von 35° abs. einige Stunden lang aufrechtzuerhalten, genügten bei den angestellten Versuchen Bombendrucke von etwa 40 Atm.

* Für diesen Versuch wurden mir vom Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt freundlicherweise 2 Liter flüssigen Wasserstoffs zur Verfügung gestellt.

Der soeben besprochene Apparat stellt eine kontinuierlich arbeitende Maschine dar mit einer verhältnismäßig geringen Kälteleistung. Als solche dürfte sie sich überall dort als nützlich erweisen, wo es sich darum handelt, einen kleinen Körper auf sehr tiefe Temperaturen zu bringen und ihn lange Zeit dort zu halten, oder an einem derartigen Körper einen bei tiefen Temperaturen verlaufenden Prozeß vorzunehmen, der mit Wärmeabgabe verbunden ist. Insbesondere eignet sich der Apparat wegen seiner Kleinheit und Einfachheit in hohem Maße dazu, als Bestandteil einer beliebigen Meßanordnung eingebaut zu werden, ohne daß die Hauptzüge dieser Anordnung dadurch wesentlich gestört oder beeinflußt werden. Es wird auf diese Weise möglich, Messungen, die sonst bei Zimmertemperatur vorgenommen werden, ohne völlige Umgestaltung der Methode bei den tiefsten Temperaturen durchzuführen. Als Anwendungsmöglichkeiten kommen z. B. Untersuchungen über elektrische Leitfähigkeit und magnetische Versuche in Betracht.

Im hiesigen Institut sind bereits Versuche im Gange, den Apparat für kalorimetrische Zwecke, für Röntgenuntersuchungen und zur Herstellung von Kristallen niedrig schmelzender Substanzen auszubauen.

Dem Elektrophysikausschuß bin ich für die Gewährung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet. Ferner danke ich Herrn Professor Simon für sein freundliches Interesse.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Änderungen der Intensitätsverteilung in einem Resonanzspektrum.

Von **Ludwik Natanson** in Warschau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1930.)

Es wurde der Einfluß des Druckes auf die Intensitätsverteilung in mit Hg-Bogen erregtem Te- und Se-Resonanzspektrum untersucht. Es wurden dabei Änderungen beobachtet, die jedoch nicht durch die Absorption der Resonanzstrahlung in dem leuchtenden Dampf hervorgerufen sind.

Von einem angeregten Atomzustand gibt es oft mehrere erlaubte Übergänge in die niederen Zustände und mit jedem solchen Übergang ist eine bestimmte Wahrscheinlichkeit verbunden. Der Verteilung dieser Wahrscheinlichkeiten entspricht die Intensitätsverteilung zwischen den durch die angeregten Atome emittierten Spektrallinien, die demselben Anfangszustand zugehören. Analoge Überlegungen gelten im Falle des Leuchtens der Molekel.

Bis in die letzte Zeit wurde allgemein angenommen, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung unter den einzelnen möglichen Übergängen von einem gegebenen Anfangszustand durch diesen Zustand eindeutig bestimmt ist, oder daß die relativen Intensitäten der Linien, die dem Übergang von demselben Anfangszustand zugehören, von irgendwelchen Faktoren unabhängig sein sollen. Christensen und Rollefson* kamen zuerst zu dem Ergebnis, daß diese Annahme unhaltbar ist; sie zeigten durch Vergleichung der Spektren der Na-Fluoreszenz und des Na-Bogens, daß die betrachtete Übergangswahrscheinlichkeitsverteilung entweder von der Anregungsweise oder von dem Zustand des Dampfes in der Nachbarschaft des leuchtenden Atoms oder endlich von diesen beiden Faktoren zusammen abhängt.

Zur Untersuchung dieser Frage eignen sich im Falle der Molekeln besonders die Resonanzspektren, da eine Resonanzserie aus einer Reihe von Linien, die den Übergängen mit gemeinsamem Anfangszustand entsprechen, gebildet wird. Schon im Jahre 1921 bemerkte P. Pringsheim** in dem Resonanzspektrum des Joddampfes Änderungen der relativen Intensitäten der einzelnen Linien mit der Temperatur, ohne jedoch eine

---

* C. J. Christensen und G. K. Rollefson, Phys. Rev. (2) **34**, 1157, 1929; vgl. auch S. Eskeland, Phys. ZS. **28**, 89, 1927 und Takeo Hori, ZS. f. Phys. **49**, 259, 1928.

** P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **7**, 206, 1921.

Erklärung dieser Erscheinung anzugeben. Er deutet nur an, daß die Absorption des Joddampfes selbst hier eingreifen kann. P. Swings* beobachtete in den von ihm entdeckten Resonanzserien des Schwefels eine deutliche Änderung der Intensitätsverteilung zwischen den Komponenten der Rotationsdubletten mit dem Dampfdruck, die gewiß nicht eine Folge der Änderung in der Absorption ist. Dies Ergebnis bildet einen ziemlich klaren Beweis dafür, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Rotationszuständen der Molekel von deren Umgebung abhängig sind.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, das Resonanzspektrum hinsichtlich der Intensitätsänderungen genauer zu untersuchen.

Versuchsanordnung und Meßmethode.

Die ersten Versuche wurden für die durch die Hg-Linie λ 4358 Å erregte Resonanzserie des Te-Dampfes ausgeführt. Das Resonanzgefäß aus Quarzglas wurde mehrere Tage im Vakuum bis 700° C ausgeheizt; dann wurde unter dauerndem Pumpen etwas Te eindestilliert und endlich das Gefäß von der Vakuumapparatur abgeschmolzen. Zur Erregung wurde anfangs eine Heräussche Quecksilberlampe (Belastung ungefähr 300 Watt) angewandt. Das Licht der Lampe wurde mittels einer Linse auf das Fenster eines elektrischen Ofens, in dem sich das Gefäß mit Te befand, geworfen. Die Achse des Spektrographenkollimators bildete mit der Richtung des erregenden Bündels einen rechten Winkel. Unter diesen Bedingungen waren zur Erhaltung entsprechend geschwärzter Platten Belichtungszeiten bis zu 20 Stunden nötig. Später wurde die Heräussche Lampe durch eine eigens hergestellte, zylindrische, vertikale Quarzlampe ersetzt, die mittels ständig durchfließenden Wassers gekühlt wurde. Die Lampenbelastung betrug ungefähr 350 Watt. Die Lampe konnte in das Innere des Ofens (Fig. 1) hineingestellt und dem Resonanzgefäß genähert werden, was eine sehr intensive Erregung ermöglichte. In demselben Ofen befand sich ein zweites, ebenfalls etwas Te enthaltendes Gefäß von zylindrischer Gestalt mit planparallelen Fenstern versehen und mittels einer Blende von dem Resonanzgefäß getrennt; es hatte ein Ansatzröhrchen, das in einem besonderen Ofen steckte.

Dies Absorptionsgefäß mußte die Resonanzstrahlung passieren, ehe sie auf den Spalt des Spektrographen fiel. Man konnte zweierlei Aufnahmen machen: erstens, wenn der Zusatzofen auf Zimmertemperatur gehalten

* P. Swings, C. R. **190**, 365, 1930; ZS. f. Phys. **61**, 681, 1930; C. R. Soc. Pol. Phys. **5**, 29, 1930, Nr. 1.

wurde, zweitens, wenn der Zusatzofen auf die Temperatur des Hauptofens gebracht wurde; durch Vergleichung dieser beiden Aufnahmen konnte man den Einfluß der Absorption auf das Spektrum verfolgen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde Te durch Se ersetzt, da die Komponenten der Rotationsdubletten in dem Se-Resonanzspektrum schon bei einer Dispersion von 12 Å/mm sich auflösen lassen. Außerdem hat nach den Untersuchungen von W. Kessel* das Te-Resonanzspektrum eine (noch nicht ganz geklärte) komplexe Feinstruktur, was die Eindeutigkeit der Ergebnisse beeinträchtigen konnte. Dazu wurde eine vereinfachende Apparatur angewandt (Fig. 2). In dem Ofen befand sich das Se-Resonanzgefäß von zylindrischer Gestalt, mit einem in einem getrennten Ofen unter-

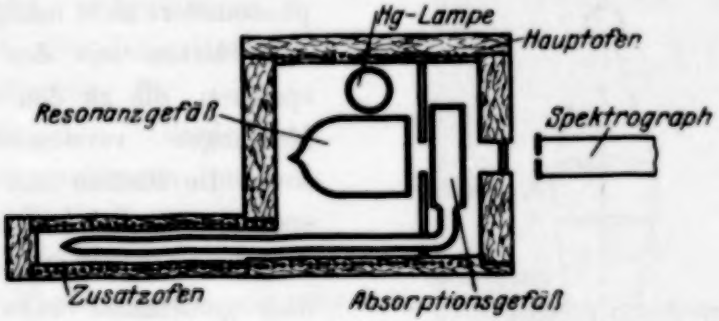


Fig. 1.

gebrachten Ansatzrohr ausgestattet, was den überhitzten Dampf zu erzeugen und bei konstanter Temperatur seinen Druck zu verändern erlaubte. Zur Erregung diente die oben genannte wassergekühlte Quecksilberlampe, deren Licht jetzt mittels eines sehr lichtstarken Kondensors durch das Ofenfenster auf das Resonanzgefäß geworfen wurde.

Man konnte das Resonanzgefäß im Ofen verschieben und auf diese Weise die Dicke der Dampfschicht, welche von der untersuchten Strahlung durchsetzt wurde, variieren. Die Belichtungszeit, die bei der vorigen Anordnung bis auf ungefähr 10 Minuten verkürzt werden konnte, betrug jetzt ungefähr 2 Stunden. Weit schwächer im Vergleich mit dem Resonanzspektrum war aber jetzt das zerstreute Licht der erregenden Lampe. Auf den Platten nämlich, die mit der vorigen Anordnung erhalten wurden, war das Spektrum des Hg-Bogens überexponiert und die geringen Verunreinigungen des Quecksilbers in der Lampe verursachten das Hervortreten starker Banden, was eine photometrische Untersuchung praktisch unmöglich machte.

* W. Kessel, C. R. **189**, 94, 1929.

Einige Probeversuche wurden auch mit einer (von A. Sołtan konstruierten*) Quecksilber-Hochdrucklampe angestellt.

Es wurde hier die durch die Hg-Linie λ 4047 Å erregte, schon seit einigen Jahren bekannte** und durch deutliche Dublette gebildete Resonanzserie erwählt. Auf den Platten traten am besten die Stokesschen Glieder 2, 3, 4, 8, 9 und die langwellige Komponente des ersten hervor. Eben diese wurden den Intensitätsmessungen unterworfen. Die übrigen Glieder fielen in die Nachbarschaft der Glieder anderer Serien oder Quecksilberlinien und waren infolgedessen zur Messung ungeeignet. Der Spalt des Spektrographen war ziemlich breit (etwa 0,1 mm), weil bei zu engen Linien die Ausschläge des Mikrophotometers nicht maßgebend sind. Alle Platten mit den Resonanzspektren, die zu den eigentlichen Messungen verwendet wurden, sowie die Platten mit Vergleichsspektren (Intensitätsmarken) waren derselben Schachtel entnommen und gemeinsam entwickelt und fixiert. Die Vergleichsspektren lieferte eine Wolframlampe, deren Glühkörper in besonderer Art geformt war, so daß nur die Strahlung des mittleren, praktisch gleichmäßig erwärmten Teiles des Wolframbandes benutzt werden konnte. Die Helligkeitstemperatur dieses Teiles wurde mittels eines Pyrometers (nach Holborn und Kurlbaum) als Funktion des Heizstromes bestimmt***. Während der Aufnahmen betrug diese Temperatur 2000° C. Mittels desselben Spektrographen, der zu Aufnahmen der Resonanzspektren diente, wurde eine Reihe der Vergleichsspektren photographiert; es wurde dabei die Entfernung zwischen dem Spektrographenspalt und dem Wolframband geändert, die Belichtungszeit konstant ge-

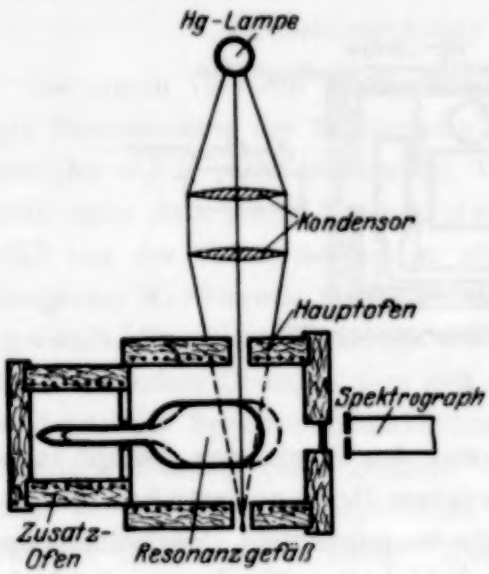


Fig. 2.

* A. Sołtan, C. R. Soc. Pol. Phys. **4**, 301, 1929, Nr. 3.

** W. Ehrenfeucht, C. R. Soc. Pol. Phys. **2**, 65, 1926, Nr. 7; B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 106, 1927.

*** Für die bereitwillige Ausführung dieser Messungen bin ich Herrn Dr. J. Rolinski zu Dank verpflichtet.

halten. Da die Dimensionen des Wolframbandes gegenüber seiner Entfernung von dem Spalt zu vernachlässigen waren, wurde die umgekehrte Quadratabhängigkeit der Intensität des Lichtes mit der Entfernung angenommen.

Mit Hilfe eines Mollschen Mikrophotometers wurden die Schwärzungskurven für die Vergleichsspektren aufgenommen und daraus die Intensitätsschwärzungskurven für jede den untersuchten Gliedern des Resonanzspektrums entsprechende Wellenlänge bestimmt. Mittels dieser Kurven sowie der Photometerkurven der Resonanzspektren (Fig. 3) konnte man das Verhältnis der Intensitäten der einzelnen Glieder des Resonanzspektrums zu den, bei denselben Wellenlängen genommenen, Intensitäten der Wolframbandlampe bestimmen. Indem man die so erhaltenen Werte mit den denselben Wellenlängen entsprechenden relativen Intensitäten der Vergleichslichtquelle multiplizierte, wurden die definitiven Zahlen gewonnen.

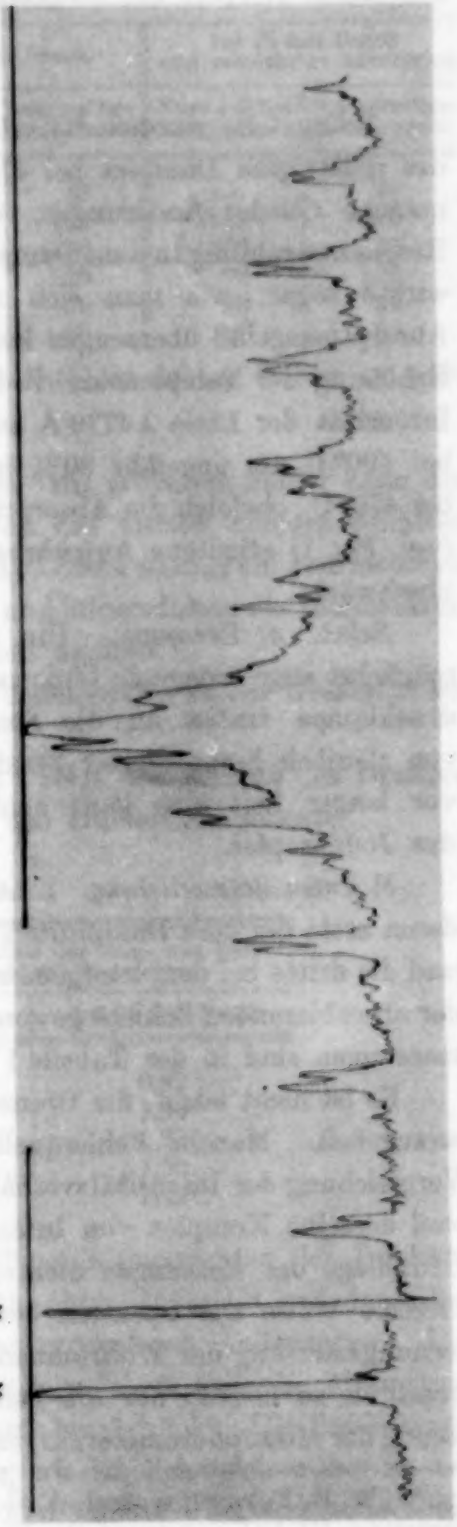


Fig. 3.

Die Intensitätsverteilung der Wärmestrahlung des Wolframs bei der Temperatur 2000° C wurde nach den neuesten Tabellen von Forsythe und

Worthing* gleich der Intensitätsverteilung in der Strahlung des schwarzen Körpers bei der Temperatur 2550° K angenommen.

Ergebnisse.

Tellur. Es wurden die relativen Intensitäten im Resonanzspektrum des gesättigten Dampfes bei 470° C und bei 590° C ausgemessen und für manche Glieder Änderungen, die nicht eine Folge der Absorption der Resonanzstrahlung in dem Dampf selbst waren, festgestellt. Die Absorption wirkte sogar, wie man sich durch Erhöhung des Dampfdruckes im Absorptionsgefäß überzeugen konnte, im entgegengesetzten Sinne, wie die Erhöhung der Temperatur. Z. B. wächst, wenn man als Einheitsmaß die Intensität der Linie λ 4770 Å annimmt, die Intensität der Linie λ 4655 Å bei 590° C um ungefähr 30% im Vergleich mit ihrer früheren Intensität bei 470° C, obgleich die Absorption [wie die bei dem erhitzten Zusatzofen (vgl. Fig. 1) erhaltene Aufnahme zeigt] die Intensität dieser Linie relativ abschwächt.

Selen. *a) Erregung.* Um deutliche Dublette zu erhalten, ist eine möglichst enge erregende Linie anzuwenden. Bei Erregung mit einer Hochdrucklampe traten an die Stellen der Dublette diffuse Liniengruppen von ziemlich komplizierter Struktur. R. W. Wood** beobachtete schon vor langer Zeit eine ganz analoge Erscheinung im Resonanzspektrum des Joddampfes.

b) Intensitätsverteilung. Eine Aufnahmeserie bestand aus drei Platten, deren erste bei dem Dampfdruck 4 mm, die zweite bei dem Druck 35 mm und die dritte bei dem letztgenannten Druck unter Vergrößerung der Dicke der absorbierenden Schicht gewonnen wurde. Die Resultate der Intensitätsmessungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Es ist nicht leicht, die Grenze der Genauigkeit der benutzten Methode anzugeben. Manche Fehlerquellen werden eliminiert, wenn es sich um Vergleichung der Intensitätsverhältnisse in verschiedenen Spektren handelt, weil derselbe Komplex von Intensitätsschwärzungskurven als gemeinsame Grundlage der Messungen diente. Wenn man die Fehlerquellen, die auf dieselbe Weise alle Spektren beeinflussen (z. B. die Fehler bei der Entfernungsmessung der Wolframbandlampe vom Spektrographenspalt), nicht beachtet, so bleiben nur die Fehler übrig, die von einer ungenauen Ablesung der Mikrophotometerkurven herrühren. Sie überschreiten nicht 10%,

* W. E. Forsythe und A. G. Worthing, Abstract Bulletin of Lamp Development Laboratory of the General Electric Co. II, S. 6, 1930, Nr. 1.

** R. W. Wood, Phys. ZS. **14**, 177, 1913.

Tabelle 1.

Glied	Intensitäten					
	bei 4 mm Druck		bei 35 mm Druck		bei 35 mm Druck und vermehrter Absorption	
	Kurzwellige Komponente	Langwellige Komponente	Kurzwellige Komponente	Langwellige Komponente	Kurzwellige Komponente	Langwellige Komponente
1	—	79	—	49	—	98
2	100	93	124	103	187	110
3	100	107	100	156	100	133
4	34	39	97	120	70	103
8	25	30	38	59	38	53
9	17	18	41	50	48	60

Die Intensität der kurzwelligen Komponente des dritten Gliedes ist willkürlich gleich 100 angenommen.

wie es die wiederholten Messungen zeigten. Mit größerem Fehler kann die Messung der Intensität der Komponenten des vierten Gliedes behaftet sein, weil sie infolge der Nähe der starken Hg-Linie λ 4358 Å auf dem ziemlich stark geschwärzten Hintergrund auftreten und infolgedessen die Intensitäten auf kompliziertere Weise berechnet werden mußten.

Zusammengenommen kann für die Vergleichszwecke der Gesamtfehler auf maximal 25% geschätzt werden.

c) *Der Einfluß des Druckes.* Tabelle 2 zeigt den Einfluß des Druckes auf die Intensitätsverhältnisse zwischen den Dublettkomponenten.

Tabelle 2.

Glied	Intensitätsverhältnisse der lang- und kurzwelligen Dublettkomponenten	
	bei 4 mm Druck	bei 35 mm Druck
2	0,93	0,83
3	1,07	1,56
4	1,15	1,23
8	1,20	1,55
9	1,06	1,22

Wie man sieht, werden die langwelligen Komponenten der Dublette mit wachsendem Druck relativ verstärkt, ohne Rücksicht auf den Sinn der durch die vermehrte Absorption hervorgerufenen Änderungen. Die einzige Ausnahme bildet das zweite Glied, in welchem Falle die Absorption die langwellige Komponente besonders stark herabdrückt. Die Erscheinung verläuft im Selen in derselben Richtung wie im Schwefel, wobei zu bemerken ist, daß in der untersuchten Se-Resonanzserie die erregende Linie eine Absorptionslinie des *P*-Zweiges, dagegen im Falle des Schwefels eine

Absorptionslinie des R-Zweiges bedeckt. Die Vergleichung der kurz- oder langwelligen Komponenten verschiedener Glieder untereinander zeigt ebenalls Änderungen der relativen Intensitäten, ähnlich wie im Te-Resonanzspektrum, die in manchen Fällen den durch die Absorption hervorgerufenen entgegengerichtet waren; z. B. ist das Intensitätsverhältnis der langwelligen Komponente des zweiten Gliedes zu derjenigen des achten bei einem Dampfdruck von 4 mm gleich 3,1, bei einem Dampfdruck von 35 mm 1,7 und endlich 2,0 bei dem letztgenannten Dampfdruck und bei vermehrter Absorption.

d) Die Verteilung der Oszillationszustände. Die Differenz der Intensitäten einer Linie bei verschiedener absorbierender Schichtdicke kann als Produkt

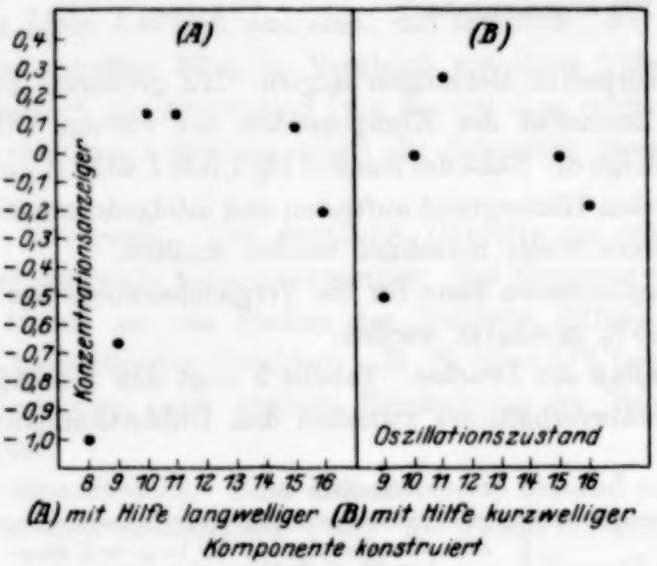


Fig. 4.

aus einer wachsenden Funktion der Konzentration der Molekeln, die die gegebene Linie absorbieren können, und der Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Übergangs betrachtet werden. Wenn man die Intensitäten der Linien bei kleiner absorbierender Schicht angenähert als Maß der Übergangswahrscheinlichkeiten und die letzteren in beiden Richtungen als gleich annimmt, so kann der Quotient der oben genannten Differenz und Linienintensität bei kleiner absorbierender Schicht als ein Konzentrationsmerkmal angesehen werden. Die Ungleichheit solcher Quotienten für zwei Linien wird von den Faktoren, die gleichmäßig die Intensitäten aller Linien in einem Spektrum beeinflussen (z. B. ungleiche Belichtungszeit), nicht beeinflußt.

Fig. 4 zeigt den Charakter der Verteilung der Oszillationszustände im Se-Dampf bei 600° C, wie er sich aus den nach dieser Methode gewonnenen

Resultaten ergibt. Wie man sieht, wächst die Konzentration der Molekel in einem Oszillationszustand mit der Quantenzahl dieses Zustandes bis zu einem Maximum und fällt dann ab.

Die Verteilung der Oszillationszustände zeigt also eine gewisse Ähnlichkeit mit der Geschwindigkeitsverteilung der Gasmolekeln.

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate scheinen dafür zu sprechen, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Rotations- und vermutlich auch Oszillationszuständen von den Versuchsbedingungen abhängen. Dies ist besonders beachtenswert im Hinblick darauf, daß in dem untersuchten Falle die Mehrzahl der Molekeln zwischen der Absorption und Emission keine Zusammenstöße erleiden soll; die die Resonanzdublette umgebenden Banden sind nämlich sehr schwach. Wie bekannt, artet das Resonanzspektrum bei Vergrößerung der Zahl der Zusammenstöße in ein Bandenspektrum aus. Es ist deshalb noch schwieriger, sich die Art des Einflusses, welchen die Umgebung (d. h. andere Molekeln) auf die emittierenden Molekeln auszuüben scheint, klar zu machen.

Es ist möglich, daß ein Zusammenhang zwischen den beobachteten Erscheinungen und der interatomaren oder intermolekularen quantenmechanischen Resonanz* besteht.

Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß die Druckänderung durch Veränderung der Feinstruktur des Absorptionsspektrums die Absorption der erregenden Linie beeinflußt, was hier hineinspielen könnte. Genaue Untersuchungen über die Feinstruktur des Se-Absorptionsspektrums könnten hier Klarheit bringen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. S. Pieńkowski für die Anregung zu dieser Arbeit und für die wertvollen Ratschläge, die er mir während ihrer Ausführung erteilte, meinen besten Dank aussprechen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

* H. Kallmann und F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG in Berlin-Reinickendorf.)

Zur Einstein-Boseschen Statistik.

Von **M. Didiaukis** in Berlin.

(Eingegangen am 16. August 1930.)

Der Sinn der Boseschen Zählweise. — Die Nichtexistenz von Wechselwirkungen unter den Lichtquanten. — Zur Einsteinschen Gasstatistik.

Einleitung. Nach Schrödinger* „hat man, sobald in einem bestimmten Falle experimentelle Tatsachen dazu nötigen, auf eine Klasse von Gegenständen die Bosesche Statistik anzuwenden, daraus den Schluß zu ziehen, daß diese Klasse von Gegenständen nicht eigentliche Individuen, sondern energetische Erregungszustände sind. Die Bosesche Statistik erscheint dann nur als ein Durchgangsstadium und kann durch „natürliche" Statistik, angewendet auf eine andere Klasse von Gegenständen, ersetzt werden". Die Begründung dieses Sachverhalts ist hier unsere Absicht, also die Interpretation der Boseschen Zählweise, bei der gefragt wird, „*wieviel*" (und nicht „*welche*") Gegenstände sich in einer bestimmten Zelle befinden. Die Quantenmechanik beantwortet auch die Frage nach den statistischen Eigenschaften der Hohlraumstrahlung richtig, aber es kann nicht gleichgültig sein, ob diese Antwort auch auf eine gemeinverständliche** Weise möglich ist. Dies scheint, wie wir zeigen wollen, der Fall zu sein, wobei merkwürdigerweise die Wellenvorstellung entbehrlich ist.

§ 1. Der Sinn der Boseschen Zählweise. Die Bosesche Lichtquantenstatistik kann bekanntlich als eine Übersetzung der Debyeschen Quantelung der Hohlraumeigenschwingungen ins Korpuskulare aufgefaßt werden, wobei an die Stelle der Verteilung der Energiequanten auf die Eigenschwingungen die Verteilung der Lichtquanten auf die Zellen des arithmetisierten Phasenraumes tritt. Wir werden also eine Erklärung der Boseschen Zählweise erhalten, wenn wir die Erklärung der Debyeschen ins Korpuskulare übertragen. Warum fragte Debye, *wieviel* (und nicht welche) Energiequanten sich in einer bestimmten Eigenschwingung befinden? Offenbar kann man den Energiequanten keine Namen geben, weil die Anzahl der Namen nicht

* E. Schrödinger, Phys. ZS. **27**, 95, 1926.

** „Erklärungen" und „Begründungen" sind ökonomisch; sie erleichtern psychologisch den Zugang zu der von der Wissenschaft gelieferten Beschreibung der Wirklichkeit. Vgl. P. Jordan, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **7**, 171 1928.

konstant wäre und ein einzelner Name keinen für beliebig lange Zeit angebbaren Sinn hätte. Damit haben wir also auch die „Erklärung" der Boseschen Statistik.

§ 2. Die Nichtexistenz von Wechselwirkungen unter den Lichtquanten. Nach einer in der Literatur wohl allgemein herrschenden Ansicht* folgt aus der Annahme „unabhängiger"** Lichtquanten für die Verteilung der Energie der schwarzen Strahlung auf die Frequenzen die Wiensche Formel und nicht die Plancksche. Diese Ansicht erscheint aber unbegründet. Die bisherigen diesbezüglichen Rechnungen behandeln die Hohlraumquanten wie ein gewöhnliches ideales Gas, also mit konstanter Dimensionszahl des Phasenraumes. In Wirklichkeit müßte man der (durch die Anwesenheit der Materie*** bedingten) Veränderlichkeit der Quantengesamtzahl, also der Dimensionszahl des Phasenraumes irgendwie Rechnung tragen (falls das überhaupt möglich ist). Erst dann könnte man entscheiden, ob bei der schwarzen Strahlung die Annahme unabhängiger Lichtquanten zur Wienschen Formel führt oder nicht.

Wir glauben, dies auch auf eine andere Weise entscheiden zu können, nämlich wieder durch Vergleich mit der Debyeschen Quantelung der Eigenschwingungen, und hoffen, nunmehr zeigen zu können, daß keiner der in der Literatur verschiedentlich für die Annahme von Wechselwirkungen unter den Lichtquanten geltend gemachten Gründe stichhaltig ist:

1. Die Plancksche Formel. Bei Debyes Quantelung der Eigenschwingungen sind die Energiequanten ohne Wechselwirkung vorausgesetzt. Daher sind es auch die Lichtquanten bei Bose; die Annahme „unabhängiger" Lichtquanten führt also zur Planckschen Strahlungsformel.

2. Bei Gültigkeit der Eddingtonschen Zerstrahlungshypothese liegt auch im Paulischen**** Ansatz für die Comptonstöße bestimmter Art in einem im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Gemisch von schwarzer Strahlung und Elektronen mit Maxwellscher Geschwindigkeits-

---

* Z. B.: P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **46**, 1021, 1915.

** Unter Abhängigkeit verstehen wir das Fehlen von Wechselwirkungen, also von Wechselwirkungsenergien. Das bedeutet: ein Lichtquant im materiefreien Raum wird durch die Gegenwart anderer Lichtquanten in seinem Verhalten nicht beeinflußt, oder: in einen Kasten mit spiegelnden Wänden in beliebiger Anzahl eingeschlossene Lichtquanten stellen ein ideales Gas dar.

*** Wegen der Notwendigkeit der Anwesenheit von Materie vgl. vor allem A. Smekal, ZS. f. Phys. **40**, 163, 1926/27; ebenso Handb. d. Phys. IX, S. 255, 1926.

**** W. Pauli, ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923.

verteilung kein Hinweis mehr auf eine Wechselwirkung unter den Lichtquanten. Durch das Zerstrahlen und dadurch, daß sie Lichtquanten durch geeignete Stöße in den „materialisations"-fähigen Zustand versetzen, scheinen die Elektronen die Rolle des Kohlestäubchens zu übernehmen*.

3. Aus der Unabhängigkeit der Interferenzerscheinungen von der Lichtintensität folgt, daß jedes Lichtquant mit sich selbst und nicht mit den übrigen interferiert.

4. Das letzte Argument für Wechselwirkungen unter den Lichtquanten ist die Größe des mittleren Energieschwankungsquadrats oder (wegen der Hypothese der korpuskularen Struktur der Strahlung) des mittleren Quantenzahl-Schwankungsquadrats $\overline{\tau^2}_{\Delta V, \nu, d\nu}$ im Teilvolumen ΔV für das Frequenzintervall $(\nu, d\nu)$. Einstein** erhielt $\overline{\tau^2}_{\Delta V, \nu, d\nu}$ mittels einer aus dem Boltzmannschen Prinzip gewonnenen Methode zur Berechnung der Schwankungen eines makroskopischen Parameters in einem Teilvolumen eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Systems. Diese Methode hat zur Voraussetzung, daß die Entropien der einzelnen Teilvolumina additiv die Gesamtentropie zusammensetzen. Er erhielt:

$$\overline{\tau^2}_{\Delta V, \nu, d\nu} = \Delta V \, d\nu \left(\bar{n}_\nu + \frac{\bar{n}_\nu^2}{z_\nu} \right). \tag{1}$$

Dabei bedeuten $n_\nu d\nu$ und $z_\nu d\nu$ die räumlichen Anzahldichten der Lichtquanten und der Phasenzellen pro Frequenzintervall $(\nu, d\nu)$. Man pflegt diesen Ausdruck mit dem mittleren Anzahlschwankungsquadrat in einem kleinen Teilvolumen ΔV eines der klassischen Statistik gehorchenden gewöhnlichen materiellen Gases:

$$\overline{\tau^2}_{\Delta V} = \overline{\left(\sum_k \tau_k\right)^2} = \sum_k \overline{\tau_k^2} + \sum_{\substack{k \\ k \neq \lambda}} \sum_{\lambda} \overline{\tau_k \tau_\lambda} \tag{2}$$

zu vergleichen, worin die τ_k die Anzahlschwankungen in den Volumenelementen dV_k bedeuten und die Summationen über ΔV zu erstrecken sind, und die hier geltenden Regeln auf (1) anzuwenden. Die bei (2) geltenden Regeln sind bekanntlich folgende:

a) Ist die Doppelsumme allgemein Null, so ist keine Wechselwirkung unter den Gasatomen vorhanden, d. h. ein solches Gasatom ist so beschaffen, daß es im Vakuum durch die Gegenwart anderer gleichartiger Atome in seinem Verhalten nicht beeinflußt werden kann (also ideales Gas).

---

* Was sie sonst nicht könnten. Vgl. W. Bothe, ZS. f. Phys. **23**, 214, 1924.

** A. Einstein, Phys. ZS. **10**, 185, 817, 1909; Solvay-Congress 1911, S. 419.

b) Ist die Doppelsumme $\neq 0$, so kommen Wechselwirkungen vor. Bei positiver Doppelsumme „überwiegt" die Anziehung eine etwa auch vorhandene Abstoßung, bei negativer Doppelsumme ist es umgekehrt.

Da das zweite Glied der rechten Seite von (1) der Doppelsumme in (2) zu entsprechen scheint, ergibt sich nach Regel b) scheinbar das Vorkommen von Wechselwirkungen unter den Lichtquanten.

Diese Zuordnung ist aber nicht richtig — die ganze rechte Seite von (1) entspricht dem Gliede $\sum_k \overline{\tau_k^2}$ in (2). Man kann nämlich den (1) entsprechenden Ausdruck für eine einzelne Phasenzelle unter der Voraussetzung der *Abwesenheit von Wechselwirkungen* unter den Lichtquanten berechnen*. Wir betrachten also eine einzelne zur Frequenz ν gehörige Phasenzelle. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich r Quanten in ihr befinden, ist, falls diese r Lichtquanten keine Wechselwirkungsenergie untereinander haben, $ae^{-\frac{r h\nu}{kT}}$, wobei a von r nicht mehr abhängt. Die mittlere Anzahl Quanten in der Zelle ist dann $\bar{r} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$. Dann ist

$$\overline{(r-\bar{r})^2} = \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} = \bar{r} + \bar{r}^2 = \frac{\bar{n}_\nu}{z_\nu} + \left(\frac{\bar{n}_\nu}{z_\nu}\right)^2.$$

Das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{\tau^2}_{\Delta V, \nu, d\nu}$ der im Teilvolumen ΔV pro Intervall $(\nu, d\nu)$ enthaltenen Quantenzahlen ist bei Abwesenheit von Wechselwirkungen unter den Lichtquanten gleich dem $\Delta V d\nu z_\nu$-fachen des mittleren Anzahlschwankungsquadrats in einer der $\Delta V d\nu z_\nu$ zu ΔV und dem Intervall $(\nu, d\nu)$ gehörigen Phasenzellen, was zu Formel (1) führt.

§ 3. Zur Einsteinschen Gasstatistik. Auch auf Materieteilchen ist die Bosesche Zählweise anzuwenden, wenn durch Zerstrahlung von Materie und umgekehrt „Materialisation" von Strahlung im Sinne der Eddingtonschen Hypothese die Zahl der Materieteilchen in einem betrachteten System veränderlich ist und die Teilchen keine Wechselwirkungen aufeinander ausüben. Wir haben damit eine „Erklärung" für die Einsteinsche Gasstatistik, sofern die Nebenbedingung der Konstanz der Teilchenzahl nicht eingeführt wird.

* Vgl. auch M. Planck, Berl. Ber. 1925, S. 448.

(Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckert-Werke A. G.)

Ein Beitrag zum Verhalten kurzer Wechselstromlichtbogen während des Stromnulldurchganges.

Von **M. Steenbeck** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. August 1930.)

Die Deutung von mit einem Braunschen Rohr aufgenommenen Oszillogrammen ergibt: Wenn bei widerstandsbelasteten kurzen Wechselstromlichtbogen während des Nulldurchganges die Absenkung der Elektrodenspannung genügend rasch gegen die Entionisierung des Gasraumes und die Abkühlung der Elektroden erfolgt, so fließt auch noch bei Spannungen unterhalb der normalen Brennspannung ein (unselbständiger) Bogenstrom. *Nach* dem (Strom- und Spannungs-) Nulldurchgang erfolgt die Entionisierung des Gasraumes besonders rasch wegen der wieder ansteigenden Spannungen; zwischen den Elektroden fließt dann ein mit der Zeit bis auf Null absinkender Sättigungsstrom, der bedingt wird durch die fortschreitende Verarmung der Gasstrecke an positiven Ionen und den dadurch eintretenden Mangel positiver Raumladungen zur Kompensierung der negativen Raumladung des von der glühenden Kathode emittierten Elektronenstromes. Dieser kann erst dann fließen, wenn die Elektrodenspannung wieder so hoch geworden ist, daß durch Stoßionisation neue positive Raumladungen gebildet werden können.

Für Rückschlüsse über das Verhalten von Wechselstromlichtbogen in der Nähe des Stromnulldurchganges war man bis jetzt vor allem auf Schleifenoszillogramme nach Siemens-Blondel angewiesen, denen jedoch der prinzipielle Nachteil anhaftet, daß die Aufzeichnung des Oszillogramms mit Hilfe bewegter Massen erfolgt. In der vorliegenden Arbeit wird ein Oszillogramm gedeutet, das mit einem Braunschen Rohre erhalten wurde und das deswegen von dem obigen Fehler frei ist. Das hierzu verwendete Braunsche Rohr wurde bereits an anderem Orte beschrieben*.

Um im folgenden von allen störenden Phasenverschiebungen zwischen Bogenstrom und treibender Spannung und allen Schwingungserscheinungen frei zu sein, berücksichtigen wir hier ausschließlich Bogen mit rein Ohmscher Widerstandslast. Auch in diesem einfachsten Falle sind die bisher vorliegenden Ergebnisse einander widersprechend. Während z. B. B. Bauer** Schleifenoszillogramme veröffentlicht hat, bei denen der Strom unmittelbar nach dem Durchgang durch Null einen Halte- oder gar Umkehrpunkt aufweist (Überschwingen der Schleife?), ist in anderen Oszillogrammen

* Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **9**, Heft 1, 47, 1930.

** Z. B. Bull. Schweiz. Elektrot. Ver. 1915, S. 151, Nr. 8, Fig. 6.

von H. Th. Simon* ein derartiges Verhalten nicht angedeutet. Für den Einschlußbogen findet G. Lange** unmittelbar nach dem Nulldurchgang vor der eigentlichen Wiederzündung einen Strom, der als unselbständige Entladung von noch aus der abgelaufenen Halbwelle her vorhandenem ionisierten Gas getragen sein soll.

Unser Oszillogramm (Fig. 1) gibt den Bogenstrom als Funktion der Zeit wieder ($V = 380$ Volt$_{\text{eff}}$, 50 Hertz, etwa 5 Amp., 70 Ohm, Bogen zwischen Kohleelektroden von etwa 5 mm Durchmesser bei 1 bis 2 mm Abstand in atmosphärischer Luft). Das Oszillogramm gibt einen Ausschnitt von $5 \cdot 10^{-4}$ sec ($^1/_{20}$ Halbwelle) Dauer aus der unmittelbaren Umgebung des Stromnulldurchganges. Die ebenfalls unter der Abszisse angegebenen Werte der treibenden Spannung sind errechnet unter der Annahme völlig fehlender Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung.

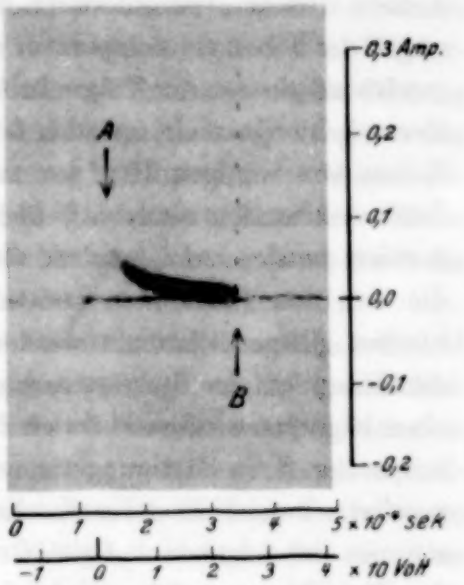


Fig. 1.

Bereits zu Beginn des Oszillogramms ist die Spannung so klein geworden, daß eine wesentliche Stoßionisation im Gasraum nicht mehr stattfinden kann. Der noch fließende Strom stammt vorwiegend aus den Ionen, die in der zu Ende gehenden Halbwelle im Gase gebildet wurden, bzw. aus Termionen, die wegen der noch bestehenden hohen Temperatur von den Elektroden und eventuell in dem Gas neu gebildet werden. Es ist notwendig, anzunehmen, daß diese Restionen in so großer Zahl vorhanden sind, daß die kleinen Momentanwerte der überdies rapide abnehmenden Spannung ($dV/dt = 1{,}2 \cdot 10^5$ Volt/sec) nicht einmal mehr ausreichen, den Sättigungsstrom aus dem Gasraum herauszuziehen; nur so ist die zeit- und also auch spannungsproportionale Stromabnahme zu verstehen. Dabei wird diese Ohmsche Charakteristik wesentlich bedingt durch den vorgeschalteten Stabilisierungswiderstand. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man die Zeit ausrechnet, die die Ionen brauchen,

* Phys. ZS. **6**, 297, 1905; siehe z. B. A. Hagenbach, Der elektrische Lichtbogen. Handb. d. Radiologie, Bd. IV, 2. Teil, S. 131, Bild 51, 1924.

** Ann. d. Phys. (4) **32**, 589, 1910.

um den Elektrodenabstand zu durchfliegen. Bei Annahme normaler Ionenbeweglichkeit (1,8 $cm^2/sec \cdot Volt$), einer Gasdichte entsprechend 3000° abs. und einer mittleren Elektrodenspannung von höchstens 10 Volt (siehe Fig. 1) brauchen die Ionen zum Durchlaufen des Elektrodenabstandes $5 \cdot 10^{-4}$ sec, eine Zeit, die durchaus von gleicher Größe ist wie die Dauer der hier untersuchten Vorgänge. Die Abkühlung der Elektroden wegen Leitungs- und Strahlungsverlusten erfolgt sogar noch wesentlich langsamer; man kann annehmen, daß eine Temperaturabnahme von 3500 auf 3400° abs. mindestens 10^{-3} sec erfordert (Kohleelektroden!); die Rekombination wird wegen der hohen Gastemperatur und der dadurch bedingten großen Relativgeschwindigkeiten der Träger in Annäherung vernachlässigt werden dürfen*. Es erscheint also nicht unwahrscheinlich, daß in den hier in Frage kommenden Zeiten von wenigen 10^{-4} sec zunächst noch in so hohem Maße positive Ionen vorhanden sind, daß nicht nur ein erheblicher Ionenstrom transportiert werden kann, sondern daß auch trotz der kleinen Spannungen noch die von den Elektroden emittierten Elektronen den Gasraum passieren können. Diese Elektronen werden sogar wegen ihrer größeren Beweglichkeit den Hauptteil des Stromes ausmachen, wobei dieser Elektronenstrom nach oben begrenzt wird *nicht* durch die viel zu langsam abnehmende *Kathodentemperatur* (*kein* Sättigungsstrom!), sondern durch den Momentanwert der positiven Ionendichte, die nur die Raumladung eines *begrenzten* Elektronenstromes (im folgenden „Grenzstrom" genannt) kompensieren kann, sofern der Stabilisierungswiderstand bei den kleinen treibenden Spannungen diesen Grenzstrom überhaupt aufnehmen kann. Dies erklärt auch die zunächst befremdende Tatsache, daß die Stromkurve ohne wesentliche Richtungsänderung durch Null hindurchgeht, trotzdem dabei die bisherige Anode nunmehr zur Kathode wird, die sicher eine andere Temperatur hat als die bisherige Kathode. Aus diesem Grunde ist der etwas raschere Stromanstieg unmittelbar *nach* dem Stromnulldurchgang auch wohl weniger auf die höhere Temperatur der (gewesenen) Anode und nunmehrigen Kathode zurückzuführen, als darauf, daß in der neuen Polarität die im Gasraum abfallende Polarisationsspannung nunmehr der Außenspannung zunächst addiert, statt wie bisher von ihr abgezogen werden muß; diese Polarisationsspannung wird hervorgerufen durch eine ungleichmäßige Verteilung der Raumladungen über den Elektrodenabstand und würde bei einer plötzlich zu Null gemachten Außenspannung einen Ausgleichsstrom erzeugen, der entgegengesetzt zu dem aufgezwungenen fließt. Dieser Ausgleichsstrom

* Marshall u. Loeb, Journ. Frankl. Inst., Sept. 1929, S. 371.

ist hier dem erzwungenen Strom überlagert und verstärkt ihn nach dessen Richtungswechsel bis zu einem neuen (hier wegen der zu großen Ionenträgheit nicht mehr erreichten) Gleichgewicht. Bei der nunmehr wieder ansteigenden Elektrodenspannung werden die positiven Ionen rasch aus dem Gasraum entfernt; damit wird einmal der Grenzstrom erreicht (Punkt *A*), worauf dann der Strom im gleichen Maße wie die Ionendichte abnehmen muß (Kurve *A* bis *B*). Es findet eben der an sich bei der hohen Elektrodentemperatur noch lieferbare stärkere Elektronenstrom keine seine Raumladung kompensierende Ionenladung vor und erforderte also zu seinem Transport höhere Spannungen, als hier vorhanden sind. Ein Wiederanwachsen des Stromes kann erst dann wieder eintreten, wenn die Bildung neuer positiver Raumladungen durch Stoßionisation möglich geworden ist, also erst, sobald die Elektrodenspannung genügend hohe Werte angenommen hat. Diese Wiederzündung erfolgt dann in bekannter Weise äußerst rasch und wird wahrscheinlich erheblich erleichtert durch die hohe Temperatur der Elektroden (Punkt *B*)*.

Eine systematische Untersuchung der Gasentladungsvorgänge während des Stromnulldurchganges auf dem angegebenen Wege erscheint aussichtsreich; insbesondere sind aufschlußreiche Resultate zu erwarten bei Variation der Elektrodenmaterialien und bei Verwendung von besonderen entionisierenden Mitteln. Dabei wird sich herausstellen, ob das hier beschriebene Verhalten des Bogenstromes allgemeine Gültigkeit besitzt oder ob es an spezielle Versuchsbedingungen gebunden ist. Da eine notwendige Voraussetzung für das Zustandekommen des beschriebenen Vorganges die ist, daß die Spannungssenkung der Elektroden genügend rasch erfolgt gegen das Verschwinden der Ionen im Gasraum und gegen die Abkühlung der Elektroden, wird man die Erscheinung um so ausgeprägter erwarten müssen, je höher unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die treibende Spannung und die Frequenz gewählt wird. Geht man hierin genügend weit, so muß der Punkt *B* dem Punkt *A* beliebig weit angenähert werden können, so daß im Extremfalle ein glatter Sinusverlauf der Stromkurve zu erwarten ist.

Berlin-Siemensstadt, den 11. August 1930.

---

* In der Reproduktion ist leider der anfängliche Stromverlauf nach dem Wiederzünden (also nach der punktiert gezeichneten Strecke) nicht sichtbar; aus dem Originaloszillogramm entnimmt man, daß die Kurve hier angenähert in der Fortsetzung ihres ersten Anstieges verläuft.

Zur Struktur der Ultrastrahlung. I*.

Von **W. S. Pforte** in Halle.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1930.)

Es wird eine vollautomatisch registrierende Kompensationsanordnung zur Messung der Ultrastrahlung mit zwei Ionisationskammern beschrieben. Die Meßgenauigkeit des Ionisationsstromes beträgt 1 bis 2‰. Die Apparatur wurde zu Reststrommessungen im Bergwerk benutzt (406 m Tiefe). Die Reststrahlung ist $\sim 0{,}03\,J$ und zeitlich sehr konstant. Bei Bestrahlung der Gefäße mit Ra-γ-Strahlung ($1\,J$) im Bergwerk ergibt sich (in Übereinstimmung mit den bekannten Ionenmengen) eine Schwankung von 0,2%. Hiermit scheint nachgewiesen, daß die Schwankungen der Ultrastrahlung nicht durch die Reststrahlung bedingt sind, auch nicht aus dem Ionisationsvorgang als solchem stammen; die Schwankungen sind ein Charakteristikum der Ultrastrahlung.

Die Messungen der harten Komponenten der Ultrastrahlung durch G. Hoffmann und F. Lindholm** mit einer großen Kompensationsapparatur hatten Schwankungen der Ionisation von $\pm 1\%$ Maximalamplitude gezeigt. Es lag die Vermutung nahe, daß Schwankungen der Strahlung vorlagen. (Apparaturstörungen als Grund anzunehmen, war unwahrscheinlich.) Bei Annahme einer kontinuierlichen Strahlung hätten zwei nebeneinander gestellte Apparate simultane Schwankungen zeigen müssen. Diese beiden Apparate wurden in Halle gebaut und ausprobiert; es war beabsichtigt, sie dann später an zwei räumlich weit entfernte Orte zu bringen. Es zeigte sich jedoch bald***, daß beide Bomben, nebeneinander aufgebaut, mit gemeinsamer Kompensation (abgesehen von Luftdruckeinflüssen) schon Schwankungen zeigten, die unabhängig voneinander waren. Damit wurde die ganze Fragestellung wesentlich verschoben. Es mußte nun eine eingehende Untersuchung der Apparate stattfinden, um die Herkunft der Schwankungen aufzuklären. Vor allem war es nötig, Kontrollmessungen ohne Ultrastrahlung zu machen. Diese Untersuchungen konnten in einem Staßfurter Bergwerk (jüngeres Steinsalz) ausgeführt werden. Die vorliegende Teilpublikation umfaßt im wesentlichen die Beschreibung der Apparatur, die Messung des Reststromes und die Messung der Größe der Schwankungen bei Bestrahlung der Gefäße mit Ra-γ-Strahlung bei Wegfall der Ultrastrahlung.

---

* Vgl. G. Hoffmann und W. S. Pforte, Zur Struktur der Ultrastrahlung. Phys. ZS. **31**, 347, 1930.

** G. Hoffmann und F. Lindholm, Registrierbeobachtungen der Hessschen Ultrastrahlung auf Muottas-Muraigl (2456 m). Gerlands Beitr. **20**, 12, 1928. F. Lindholm, Registrierbeobachtungen usw. Ebenda **22**, 141, 1929; **26**, 416, 1930.

*** G. Hoffmann und W. S. Pforte, l. c.

Die Apparatur. Die Apparatur besteht aus zwei Meßkammern und Kompensationseinrichtung mit Zubehör. Die Entwicklung dieser Apparaturen wurde durch Bewilligung von Mitteln seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht, die Herrn Prof. Hoffmann zur Verfügung gestellt worden waren. Die Kompensationseinrichtung kam 1928 in halbfertigem Zustand von Königsberg nach Halle. Die ganze Apparatur stellt eine Weiterentwicklung der Apparatur dar, wie sie G. Hoffmann und F. Lindholm* benutzt haben.

Die Dimensionen der Kammern gibt Fig. 1. Die beiden Druckbehälter aus Stahl wurden von den Mannesmann-Werken (Düsseldorf) geliefert.

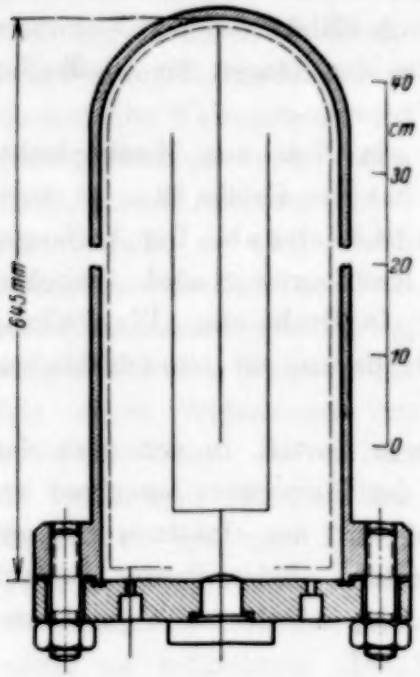


Fig. 1. Schnitt durch ein Ionisationsgefäß.

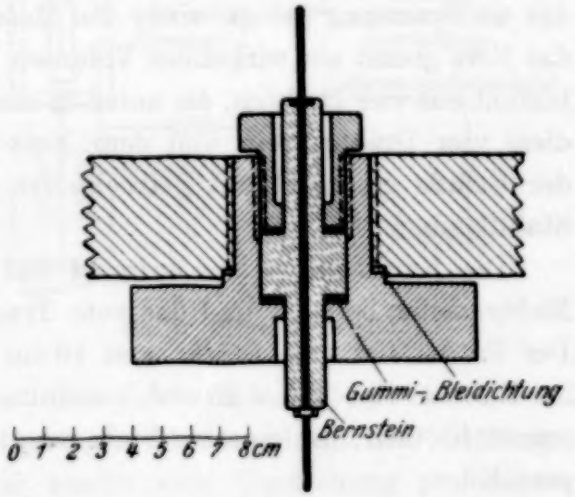


Fig. 2. Schnitt durch die Bernsteindurchführung für den Auffänger.

Die Gefäße haben eine Wandstärke von 7 mm, eine Innenlänge von 645 mm, einen Innendurchmesser von 253 mm. Der Inhalt beträgt etwa 30 Liter. Das obere Ende des röhrenförmigen Gefäßes ist halbkugelförmig geschlossen, das andere Ende trägt einen angeschraubten und angeschweißten Flansch, auf den mittels Schrauben und Muttern eine Platte von 45 mm Stärke gebracht werden kann. Die Dichtung geschieht mit Nut und Feder unter Zwischenlage eines mit Ramsayfett bestrichenen Bleiringes. Diese Grundplatte hat drei Bohrungen: eine für den Füllanschluß, zwei für Bernstein-

* G. Hoffmann und F. Lindholm, l. c.

isolatoren. Der kleinere Isolator (die Durchführung für das Netz) ist in eine Eisenmutter eingekittet (Wachskolophonium); der Hauptisolator paßt in eine zylindrische Bohrung einer axial gelegenen Mutter und wird durch ein Einsatzstück unter Zwischenlage von Gummiringen gehalten (Fig. 2). Größere Schwierigkeiten traten im Betrieb an diesen Isolatoren nicht auf; sie hielten die Drucke von 30 Atm., bei denen meist gearbeitet wurde, gut aus. Die Bomben selbst waren von der Lieferfirma mit 80 Atm. abgedrückt worden. Die Dichtigkeit der Gefäße war sehr gut; in dreiviertel Jahr fand nur ein Abfall von einem Bruchteil einer Atmosphäre statt, trotz größerer Transporte, die mit den Gefäßen vorgenommen wurden. Zur Druckmessung werden Präzisionsmanometer (Schäffer & Budenberg, Magdeburg-Buckau) benutzt; sie können durch Hähne von den Kammern abgeschlossen werden. Eine Gabel in Form der Tragen für Gießkellen dient zur bequemen Beförderung.

Die Ionisationsgefäße enthalten innen ein Netz aus Messingdraht, das an Spannung gelegt wird; die Masche hat die Größe 30×15 mm²; das Netz grenzt ein wirksames Volumen von 24,5 Liter ab. Der Auffänger besteht aus vier Drähten, die unten in einem Kreis vereinigt sind. Zwischen diese vier Drähte greift von dem Netz her ein Draht ein. Die Füllung der Gefäße geschieht mit getrockneter Kohlensäure aus handelsüblichen Stahlflaschen.

Die Kammern stehen aufrecht auf einem Gestell, in dem sich das Elektrometer befindet und das zum Tragen des Bleipanzers berechnet ist. Der Panzer hat eine Stärke von 10 cm und wird aus einzelnen Klötzen im Format $10 \times 10 \times 20$ cm² zusammengesetzt. Jeder Panzer besteht aus 80 Klötzen; der einzelne Stein wiegt 22,6 kg, ist also noch gut transportabel.

Als Elektrometer werden Wulfsche Einfadenelektrometer mit Projektionsoptik benutzt (Günther & Tegetmeyer, Braunschweig). Die Empfindlichkeit betrug in den meisten Fällen 40 Skalenteile pro Volt. Als Hilfsspannung für die Schneiden (symmetrische Anordnung) dienten zwei Siemensanodenbatterien zu 100 Volt, bei späteren Versuchen je 50 kleine Akkumulatoren (Accomet 1, Afa, Berlin), deren Selbstentladung sehr klein ist, so daß sie nur etwa halbjährlich geladen zu werden brauchen. Bei beiden war die Konstanz ausgezeichnet. Als Spannung für das Netz dienten 120 Volt; sie reichten zur Sättigung aus. In dem oberen Ring des Elektrometers ist ein elektromagnetischer Erdkontakt untergebracht. Als Beleuchtung zur Abbildung des Elektrometerfadens dient eine Glühlampe von 0,8 Watt, die dauernd brennt. Das thermische Gleichgewicht wird

erst nach einiger Zeit erreicht; überhaupt sind die Instrumente gegen einseitige Wärmestrahlung sehr empfindlich; daher wurde auf gute Abdeckung und große Temperaturkonstanz in den Arbeitsräumen Wert gelegt. Die Schwankungen der Temperatur lagen innerhalb 0,1° C während mehrerer Stunden.

Das generelle Schaltbild zeigt Fig. 3. Zur Kompensation der Ladung, die durch die Ionisation auf das Elektrometersystem kommt, dient eine Ladung, die durch lineare Variation der Spannung am Kondensator Netz—Auffänger influenziert wird. Dieser Spannungsteiler ist praktisch ausgeführt als Walzenwiderstand mit Schleifkontakt. Der Walzenstrom kann somit bei völliger Kompensation bei konstanten äußeren Verhältnissen als Maß für die durch die Strahlung hervorgerufene Ionisation dienen. Der Walzenstrom wird einer Batterie von etwa 12 Elementen Accomet (Gr. 2) entnommen; er wird durch Präzisionswiderstand und Präzisionsamperemeter auf $1^0/_{00}$ eingestellt. Die Walze selbst hat einen Widerstand von etwa 200 Ohm; sie enthält 60 Windungen Konstantandraht von 0,35 mm Durchmesser, auf Serpentin gewickelt. Bei Sauberhaltung des Drahtes und des Platinschleifstückes, das mit geringem Druck aufliegt, sind Störungen nicht zu befürchten. Die Walze macht eine Umdrehung pro Minute.

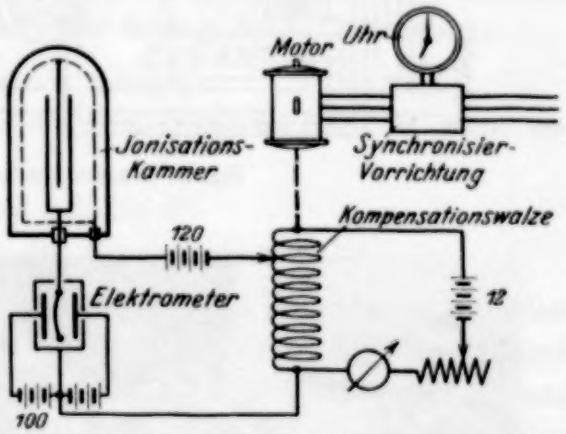


Fig. 3. Prinzipschaltbild.

Zum Antrieb der Walze dient im Gegensatz zu früheren Anordnungen, die mit mechanischen Uhrwerken getrieben wurden, ein Motor mit Synchronisierung. Um die gesamte Meßanordnung voll automatisch zu machen, wird ein Schaltwerk benutzt, das folgende Aufgaben zu erfüllen hat:

1. Antrieb der Kompensationswalze;
2. Synchronisierung des Walzenantriebsmotors (in der Minute dreimal).

Nach Ablauf der 60 Windungen der Walze, d. h. nach 1 Stunde:

3. Erden des Elektrometers;
4. Umschalten der Spannung an der Kompensationswalze;
5. Umschalten des Drehsinns des Walzenantriebsmotors;
6. Umschalten der Kontakte für den Motor der Stundenschaltwalze;
7. Freimachung des Elektrometers.

Eine Schaltskizze dieses Werkes gibt Fig. 4, die äußere Ansicht Fig. 5. Der Walzenantriebsmotor *A* ist mit einer Kupferscheibe für Wirbelstromdämpfung versehen. Durch ein Getriebe wird seine Umdrehungs-

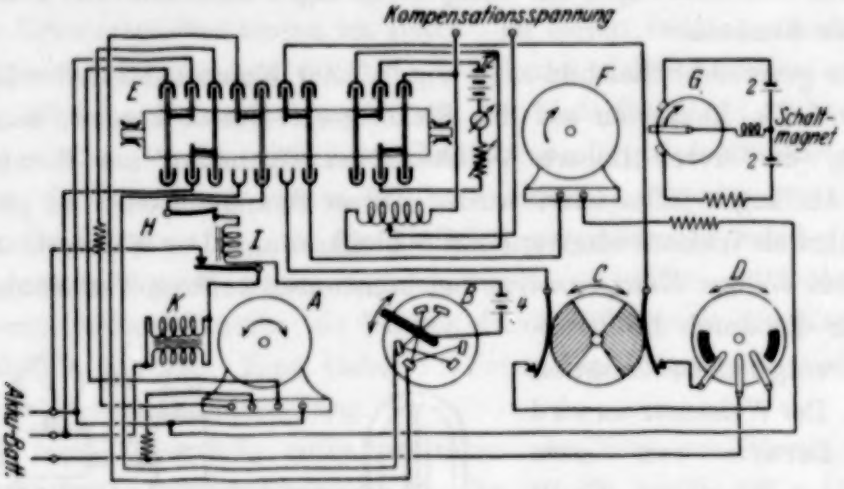


Fig. 4. Schema des Schaltwerkes.

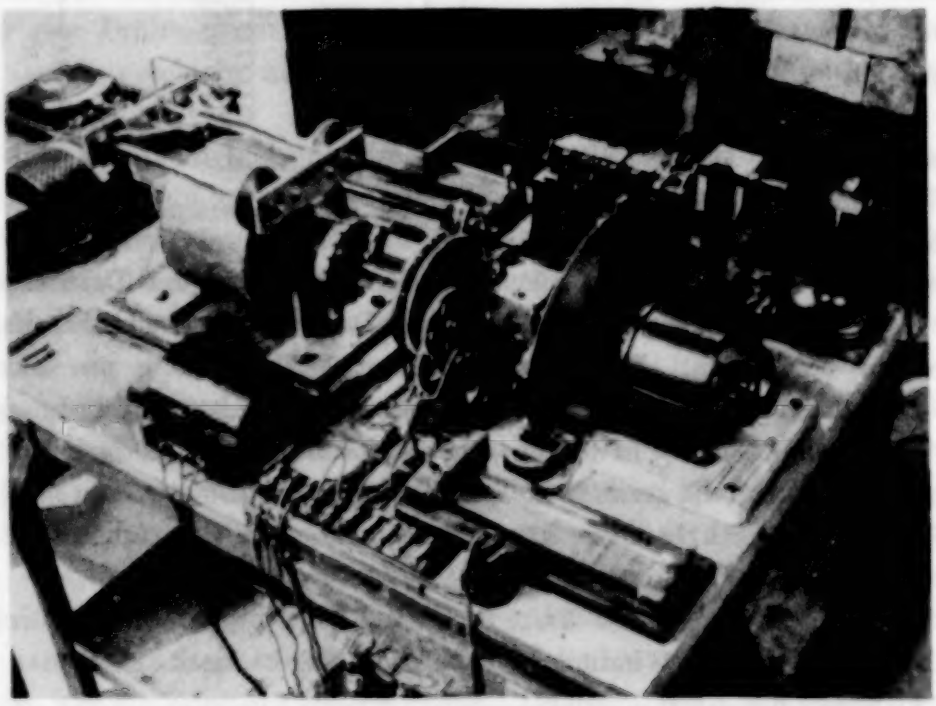


Fig. 5. Ansicht des Schaltwerkes.

zahl auf eine pro Minute reduziert. Auf dieser Welle befindet sich auch der Kontaktarm für die Synchronisierscheibe *B*. Er liegt in Serie mit einem Uhrkontakt *H* und der Primärseite eines Relais *I* an Spannung (4 Volt).

Die angewandte Methode ist Bremssynchronisierung; der Motor läuft ohne Synchronisierung einige Prozent zu schnell und wird dreimal in der Minute gebremst, wenn gleichzeitig der Uhrkontakt, der sich auf der Achse des Sekundenzeigers einer Wanduhr befindet, und der Kontaktarm der Synchronisierscheibe sich in Schaltstellung befinden. Das Relais I schaltet den Bremsstrom für die Magnete der Wirbelstromdämpfung. Die Wanduhr hat elektrischen Aufzug. Nach Ablauf einer ganzen Stunde gibt eine Schaltscheibe D, die etwa $^3/_4$ Umdrehungen pro Stunde macht, Kontakt für den Umschaltmotor F; den genauen minutlichen Zeitpunkt gibt Scheibe C. Man kann so erreichen, daß die stündliche Umschaltung genau kurz vor Ablauf von 60 Windungen der Kompensationswalze geschieht. Der Motor F treibt durch Untersetzung eine Schaltwalze E mit Schneiden und Messerschaltern. Diese Schaltwalze besorgt beim Umschalten:

1. Umkehrung des Drehsinns des Motors;
2. Wechsel der Kontakte auf der Synchronisierscheibe B (nicht unbedingt nötig);
3. Wechsel der Schaltseite der Scheibe C;
4. Wechsel der Spannung an der Kompensationswalze.

Der letzte Schalter ist, besonders isoliert, von den übrigen gesondert aufgestellt. Die Umschaltung geschieht nicht allmählich, sondern durch Federaufzug momentan. Durch den Schaltmotor F wird das Erden und Freimachen des Elektrometers ebenfalls besorgt. Bei Beginn der Federspannung der Schaltwalze E erdet der Schalter G das Elektrometer; nach dem Umschalten wird das Elektrometer frei gemacht. Nun läuft die Kompensationswalze wieder 1 Stunde; danach findet derselbe Umschaltvorgang statt. Das gesamte Werk ist auf einem Tisch montiert. In der Fig. 5 sieht man vorn rechts den Antriebsmotor A mit Kupferdämpfscheibe, weiter nach links die Synchronisierscheibe B, darunter befinden sich die Scheiben C und D; es folgt dann die Kompensationswalze. Im Hintergrund befindet sich der Umschalt- (Ventilator-) Motor F mit Erdschalter G und Messerschalter E.

Die Messungen. Die gesamte Doppelapparatur (also zwei Ionisationsgefäße) an gemeinsamer Kompensation wurde zunächst in Halle zusammengebaut, um vergleichende Untersuchungen der Ionisationsschwankungen an zwei gleichgebauten Apparaten anzustellen. Hierüber wird in Kürze berichtet werden. Zur Bestimmung des Reststromes und der Schwankungen der Ionisation bei Bestrahlung mit Ra-γ-Strahlung bei Wegfall der Ultrastrahlung wurde die Doppelapparatur einschließlich der Panzer im Juni 1929

in ein Steinsalzbergwerk gebracht. Durch das große Entgegenkommen des Herrn Oberbergrats Dr. Schreiber, Berginspektion Staßfurt (Preußische Bergwerks- und Hütten-A.-G., Abteilung Braunkohlen- und Salzbergwerke), konnte die Aufstellung im Festsaal der Berlepsch-Maybach-Schachtanlage (jüngeres Steinsalz) bei 406 m Teufe vorgenommen werden. Die Aufstellung der Apparatur im Bergwerk zeigt Fig. 6. Im Vordergrund sieht man das Schaltwerk, dahinter die beiden Ionisationsgefäße mit ihren Bleipanzern. Nach Überwindung einer Reihe von Schwierigkeiten, die hauptsächlich in der Erlangung von genügend konstanter Spannung lagen, konnten die eigentlichen Messungen begonnen werden.

1. Messung des Reststromes. Mit der Entwicklung der Ionisationskammern zeigt sich eine dauernde Verkleinerung des Resteffekts. Die älteren Strahlungsapparate zeigen Resteffekte, die bei einigen J liegen. Durch die Anbringung eines Netzes im Innern der Gefäße gelang es G. Hoffmann*, den Restwert bedeutend zu verkleinern.

E. Steinke** bestimmte für eine kleine Bombe den Restwert im Albulatunnel (Schweiz) unter etwa 1000 m Gestein zu $0{,}2\,J$. Das ist der kleinste bis dahin beobachtete Wert. Hier war zu untersuchen:

1. Die Größe des Resteffekts an sich;
2. die zeitlichen Variationen des Effekts.

Fig. 7 zeigt eine der Registrierungen (diese Messungen wurden ohne Kompensation vorgenommen, da es sich bald zeigte, daß der Reststrom sehr klein war). Nach Ablauf von 1 Stunde wird das Elektrometer geerdet und dann wieder frei gemacht. Das Elektrometer hat hier auch eine Empfindlichkeit von 40 Skalenteilen pro Volt. Der im Mittel gemessene Wert von 10 Skalenteilen pro Stunde gibt im Vergleich zu dem Wert 300 Skalenteile pro Stunde der Ultrastrahlung im Meeresniveau unter Annahme von $1\,J$ der Ultrastrahlung einen Resteffekt von $0{,}03\,J$; d. h. 97% des Ionisationsstromes, der im Meeresniveau gemessen wird, ist durch Ultrastrahlung hervorgerufen***. Die Isolation des Hauptbernsteins war gut. Die Drucke in den Bomben betrugen 25,2 bzw. 30,1 Atm. Überdruck. Die beiden Apparate verhielten sich gleich.

---

* G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926.

** E. Steinke, Neue Untersuchungen über die durchdringende Hesssche Strahlung. ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928.

*** Man kann schließen, daß die Muottas-Muraigl-Apparatur von G. Hoffmann einen ähnlichen Resteffekt zeigt und nicht den größeren von $0{,}2\,J$, der dort entsprechend den Steinkeschen Ergebnissen angenommen wurde. Damit ändert sich auch der Barometerkoeffizient und kommt in dieselbe Größe, wie der mit der neuen Apparatur gemessene von 1,3%/cm Hg.

In Fig. 8 sind die einzelnen Stundenwerte der Ionisation aufgetragen. Man sieht, daß die Schwankungen des Resteffektes kleiner als die Meßgenauigkeit sind. Bei einer Ultrastrahlung von 1 J (300 Skalenteile pro Stunde) liegen die Schwankungen, die durch den Resteffekt bedingt sind,

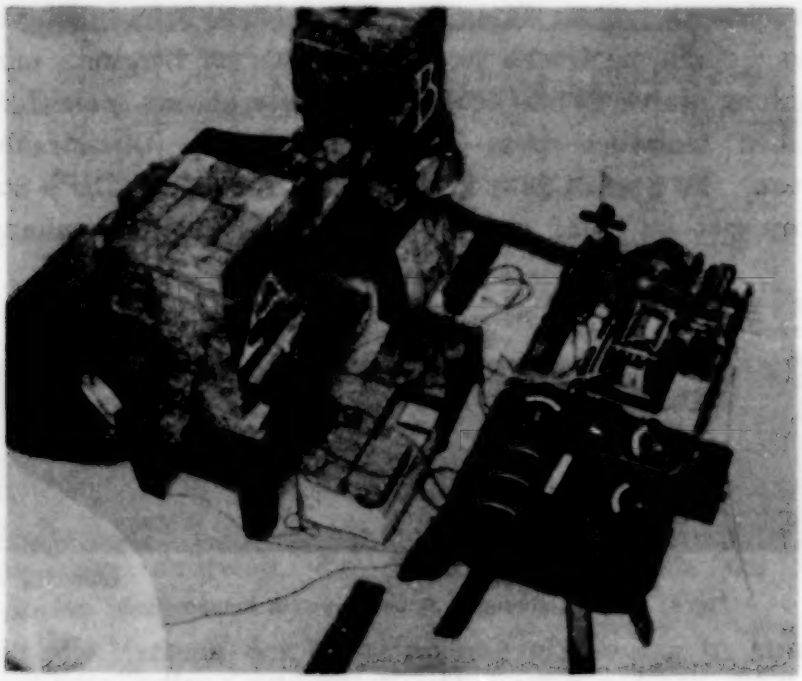


Fig. 6. Apparatur in Staßfurt.

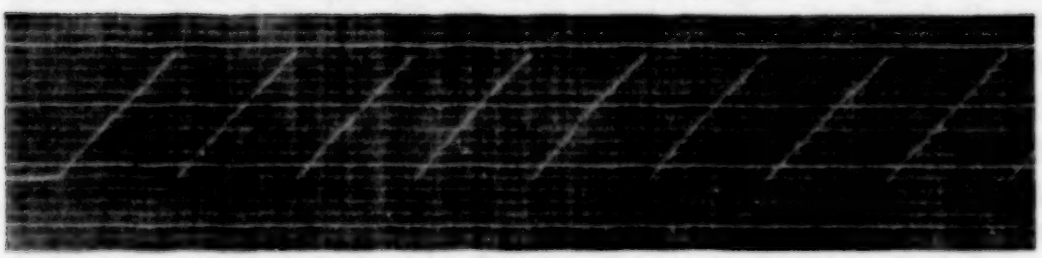


Fig. 7. Reststrahlung in Staßfurt.

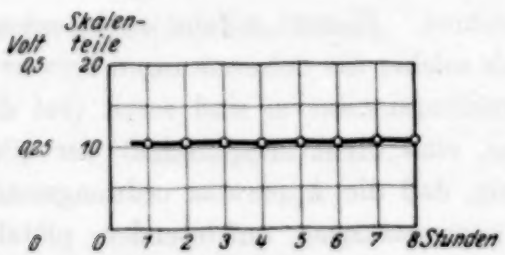


Fig. 8. Reststrahlung in Staßfurt.

weit unter 0,1%, geben also zu den Schwankungen, die bei Ultrastrahlungsmessungen mit dieser Apparatur vorliegen und die etwa $\pm$ 1% um einen Mittelwert liegen, keinen Beitrag.

2. Messung der Schwankung bei Bestrahlung mit Ra-γ-*Strahlung.* Eine weitere Ursache für die Schwankungen konnte die sein, daß der Ionisierungsprozeß als solcher bei dieser Kammergröße erhebliche Schwankungen zeigte. Es wurden deshalb die beiden Ionisationsgefäße im Bergwerk mit harter Ra-γ-Strahlung (durch 10 cm Pb gefiltert) bestrahlt mit einer Intensität, die denselben Ionisationsstrom hervorrief, wie die Ultrastrahlung im Meeresniveau. Es wurden dazu 2 mg Radium verwandt. Die γ-Strahlung des Radiums gibt im Gefäß eine β-Strahlung, die eine Schwankungsgröße

Fig. 9. Ra-γ-Strahlung (1 J) im Bergwerk kompensiert.

von etwa 0,2% ergeben sollte. Die Beobachtung selbst zeigt nun eine gute Übereinstimmung hiermit. Fig. 9 ist ein Stück einer Registrierkurve, die im Bergwerk aufgenommen wurde. Der Kompensationsstrom betrug 59,0 mA; derselbe wurde auch zur Kompensation der Ultrastrahlung in Halle angewandt. Die Krümmung der Kurven ergibt sich aus der Nichtlinearität des Walzenwiderstandes. Fig. 10 zeigt die Auswertung zweier solcher Kurven; es ergibt sich, im Gegensatz zu den Messungen der Ultrastrahlung, eine sehr kleine Schwankungsgröße. Die geringe Neigung der Kurven kann durch Abnahme des Kompensationsstromes erklärt werden. Die Schwankungen liegen etwa in der Größe der Apparatefehler. Zum Vergleich ist die Schwankung der harten Komponenten der Ultrastrahlung ($\pm$ 1%) mit eingezeichnet. Hiermit scheint nachgewiesen, daß nicht der Ionisationsvorgang als solcher die Schwankungen hervorruft. Die Schwankungen der Ultrastrahlungsionisation sind somit (bei dieser Gefäßgröße) eine charakteristische, eine Struktureigenschaft der Ultrastrahlung. Es ergibt sich gleichzeitig, daß die Apparatur ordnungsmäßig arbeitet. Die bei den Ultrastrahlungsmessungen auftretenden plötzlichen Stöße von einigen Millionen Ionen, die in beiden Gefäßen nicht gleichzeitig auftreten,

und die vielleicht aus Prozessen der Atomzertrümmerung herrühren, treten bei den Bergwerksversuchen nicht auf. Um eine elektrische Belastung des Bernsteins zu vermeiden, muß darauf geachtet werden, daß die Kompensation sehr gut, etwa auf 99% eingestellt ist; bei Abweichungen der

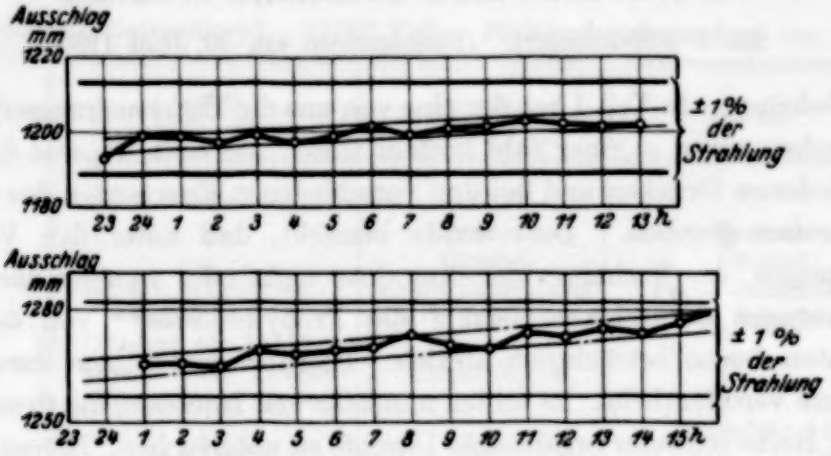


Fig. 10. Ra-γ-Strahlung (1 J) im Bergwerk kompensiert.

Kompensation um mehr als 2% können Schwankungen der Elektrometerausschläge auftreten, die durch Ladungsabgabe des Bernsteins hervorgerufen werden.

Über die Messung der Ultrastrahlung gleichzeitig in zwei Gefäßen wird in Kürze berichtet werden.

Für die dauernde liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit und für die Überlassung der Apparatur danke ich Herrn Prof. Dr. Hoffmann ganz besonders. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft stellte erhebliche Mittel zur Konstruktion der Apparate zur Verfügung. Wir sprechen ihr dafür unseren Dank aus. Herrn Oberbergrat Dr. Schreiber, Staßfurt, verdanke ich die Möglichkeit, die Apparate im Bergwerk aufstellen zu können; ihm sei auch hier nochmals bestens gedankt. Zum Schluß danke ich allen den Herren im Institut, die bei den zum Teil schwierigen Transporten behilflich waren.

Halle, Institut für experimentelle Physik.

Eine Untersuchung der Hochfrequenzentladung.

Teil II. CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4.

Von **P. N. Ghosh** und **B. D. Chatterjee** in Calcutta.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1930.)

Einleitung. In Teil I hat der eine von uns die Untersuchungsergebnisse der Erscheinungen in einer Zahl leichter Gase* wie Luft, N_2 und O_2, unter verschiedenen Drucken und bei drei verschiedenen Frequenzen des Schwingungskreises gegeben. Dort wurde bemerkt, daß unter den Versuchsbedingungen das Verhalten der drei Gase mehr oder weniger das gleiche war, wogegen der schwere Dampf des Propylbromids** von den oben erwähnten Gasen beträchtlich abwich. Hierüber wurde eine kurze Notiz in Nature veröffentlicht. Es schien nunmehr von Interesse, die Erscheinung in einer Reihe schwerer organischer Dämpfe zu untersuchen. Hierzu wurden die Dämpfe CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4 deswegen gewählt, weil sie einen interessanten Einblick in den Einfluß des Molekulargewichtes auf die Erscheinung versprachen.

Experimenteller Teil. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie in Teil I beschrieben worden ist.

Das Grubengas CH_4 wurde so hergestellt, daß 150 g Natriumhydroxyd in 160 ccm Wasser mit 150 g Natriumacetat gelöst wurden, und daß, nachdem dies gelöst war, 250 g grobgepulverter Ätzkalk hinzugefügt wurden. Die Mischung wurde dann zur Trockne eingedampft und danach allmählich in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas auf Rotglut erhitzt. Das Gas wurde dann dadurch gereinigt, daß es durch Waschflaschen mit destilliertem Wasser, starker Schwefelsäure und Ätznatron strich, und gelangte schließlich in die Versuchsröhre. Die übrigen Dämpfe wurden aus den betreffenden Flüssigkeiten (Kahlbaum extra rein) hergestellt. Ein Kolben mit der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde über einen Hahn mit der Versuchsröhre verbunden. Zur Beobachtung wurde das ganze System evakuiert und der Hahn geöffnet, um den Dampf einzulassen.

Die Erscheinung wurde nur beim Kohlenstofftetrachlorid bei drei verschiedenen Wellenlängen beobachtet. Für die übrigen wurden nur vergleichende Untersuchungen bei einer bestimmten Wellenlänge und unter verschiedenen Drucken angestellt.

---

* B. D. Chatterjee, ZS. f. Phys. **62**, 712, 1930.

** P. N. Ghosh und B. D. Chatterjee Nature **124**, 654, 1929.

Es muß auch bemerkt werden, daß die Stetigkeit und Beständigkeit der Streifung in der Hauptsache durch die Art der verwendeten Funkenstrecke bedingt ist.

Tabelle 1.

Kohlenstofftetrachlorid. 11500 Volt. Elektrodenabstand: 5 cm.

Druck in mm Hg	$\lambda = 2085$ $i = 18$ mA	$\lambda = 670$ $i = 16$ mA	$\lambda = 260$*
7	Büschel	—	—
4	„	Funken	Funken
2	„	Büschel	Büschel
0,3	Klare Schichtung	Feine Schichtung	Feine Schichtung
0,125	Ungefähr 14	Klare Schichtung	Klare Schichtung
0,100	Weniger als 14; die genaue Zahl konnte nicht gezählt werden	Ungefähr 14	„
0,08	„	„ 14	Ungefähr 14
0,045	Ungefähr 3	„ 5	„ 10
0,035	2	Glimmen	Kugelförmiges Glimmen

Tabelle 2.

Volt: 11500. λ: 2085. i: 16mA. Elektrodenabstand: 5 cm.

Beschreibung der Schichten und ihrer Anzahl	Druck in mm Hg					
	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	$C_2H_4Cl_2$
(Molekulargewicht)	(16)	(50)	(84)	(118)	(152)	(97)
Schichtung gerade deutlich sichtbar	4	1	0,88	0,65	0,58	—
14	—	0,50	0,20	0,16	0,125	—
6	—	0,28	0,10	0,12	0,07	—
2	0,55	0,20	0,06	0,04	0,035	0,052
1	0,40	0,152	0,035	0,02	—	—
verschwunden	0,30	0,125	0,025	0,003	—	—

Bei der Benutzung der dritten Erregungsart**, die im direkten Anlegen der Potentialzuführungen vom Hochspannungstransformator an die äußeren Elektroden der Entladungsröhre bestand, füllten sehr feine Streifungen verschiedener Form den Raum zwischen den beiden Mantelelektroden; sie boten etwa das Bild von Äquipotentiallinien in einem magnetischen Kraftfeld. Sie bewegen sich langsam und stetig längs der Röhrenachse.

* Strommessungen bei hohen Frequenzen waren wegen der Stromverluste längs der Wände nicht zuverlässig.

** B. D. Chatterjee, l. c.

Bei sorgfältiger Untersuchung scheint die Verschiedenheit des Aussehens auf dem gemeinsamen Einfluß der Bewegung der beiden Reihen von Schichtungen, die die Form gekrümmter Scheiben haben und mit ihrer konkaven Seite den Elektroden zugewandt sind, zu beruhen. Die Erscheinungen können in ihren verschiedenen Stadien folgendermaßen beschrieben werden; sie traten in einem sehr engen Druckgebiet auf.

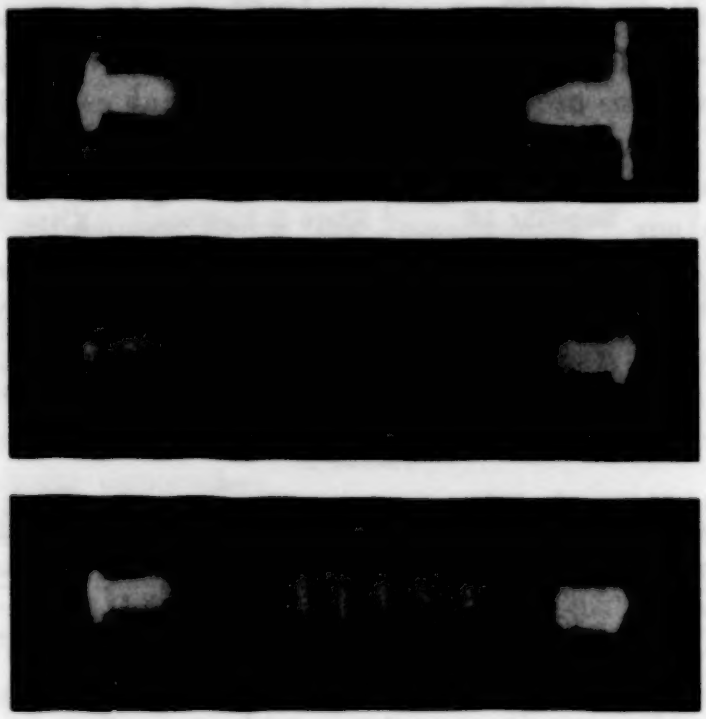


Fig. 1.

1. Stadium (Fig. 2a). Zwei Reihen konkaver Scheiben wenden sich den beiden Elektroden zu; in der Mitte ist ein schwaches Glimmen.

2. Stadium (Fig. 2b). Die Scheiben sind so weit vorgerückt, daß die beiden Reihen sich gerade überschneiden.

3. Stadium (Fig. 2c). Die Scheiben der einen Reihe sind in die andere Reihe eingedrungen.

4. Stadium (Fig. 2d). Die Scheiben der einen Reihe sind beträchtlich in die andere Reihe eingedrungen, nur eine beschränkte Zahl doppelter Scheiben ist zu sehen (vgl. Hiedemann*). In Fig. 1 sind einige Aufnahmen wiedergegeben, aus denen man sich ein Bild von der Erscheinung machen kann. Man findet auch, daß diese Formen der Schichtung klarer

* E. Hiedemann, Ann. d. Phys. **85**, 649, 1928.

werden, wenn eine Spur Verunreinigung, wie etwa Luft, in den untersuchten Dampf eingeführt wird.

Diskussion. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß beim CCl_4 die Schichtung deutlich von einem Druck von 0,3 mm abwärts bis zu 0,035 mm beobachtbar ist, während sie im Falle der in Teil I betrachteten leichteren Gase bei einem Druck von ungefähr 1,6 mm zu erscheinen beginnt und um 0,5 mm herum wieder vergeht. Die Schichtung der Dämpfe wird bei höheren Frequenzen beobachtet, als im Falle der leichteren Gase. Dies Verhalten der schweren Moleküle ist nach der J. J. Thomsonschen* Anschauung von der Entstehung der Schichtung durch nichtionisierende Zusammenstöße und ihre Absorption von Energie zu erwarten. Nach ihm ist die gesamte in der Entladung verbrauchte Energie durch die Gleichung

$$W = V_0 + \beta R$$

gegeben, wo V_0 und R Ionisierungs- bzw. Resonanzpotential bedeuten und β einen Faktor darstellt, der vom Druck abhängig ist. Wird die Energie der Resonanzabsorption bei niedrigem Potential mitgeteilt, ehe das Ionisierungspotential erreicht ist, so tritt Schichtung ein. So wird alles, was der Wahrscheinlichkeit von Resonanzzusammenstößen förderlich ist, auch in Richtung von Schichtenbildung wirken. Wird aber die Energie bei vergleichsweise höherem Potential absorbiert, so daß die Moleküle ionisiert werden, so gibt es keine Schichtung. Dies zeigt sich deutlich an den Beobachtungen von Herzberg**, in denen er fand, daß die erste negative Bande, die dem N_2^+ zuzuschreiben ist, in voller Stärke bei Drucken zwischen 0,05 und 0,01 mm erscheint, wenn durch elektrodenlose Ringentladung erregt wird. Ferner fand er, daß bei höheren Drucken, nahe bei etwa 0,7mm sich die zweite positive Gruppe der N_2-Banden überlagert. So kann man im allgemeinen wohl annehmen, daß bei sehr gut entwickelter Schichtung das Molekül normal angeregt ist; dies geschieht, wenn das Potentialgefälle im Dampf hoch genug zur Anregung, aber nicht hoch genug zur Ionisierung ist. Wird dagegen das Potentialgefälle gesteigert, so kann es immer noch Schichtung geben; aber einige Moleküle sind dann ionisiert, und unter

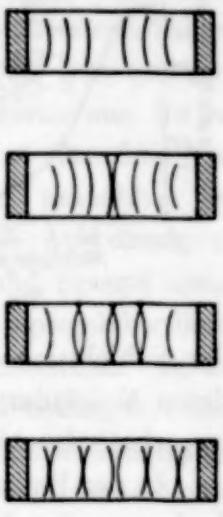


Fig. 2.

* J. J. Thomson, Phil. Mag. **8**, 1, 1929.
** G. Herzberg, Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928.

diesen Umständen wird sich bei der Untersuchung zeigen, daß nicht nur die Banden der angeregten Moleküle vorhanden sind, sondern es wird sich auch eine Andeutung der Banden nachweisen lassen, die den ionisierten Molekülen angehören. Verunreinigungen und die Benutzung von Dämpfen, wie sie in unseren Versuchen verwendet wurden, sind der Schichtenbildung günstig.

Interessant ist die Bemerkung, daß, wenn man die Molekulargewichte der verschiedenen Verbindungen gegen den Druck aufträgt, bei dem nur eine bestimmte Zahl von Schichten bei einer gegebenen Frequenz auftritt, eine Kurve, wie sie in Fig. 3 wiedergegeben ist, entsteht, die sich der Molekulargewichtsachse asymptotisch nähert. Der Kurvenverlauf deutet darauf hin, daß für Gase und Dämpfe mit kleinem Molekulargewicht die Druckänderung mit steigendem Molekulargewicht klein ist, und auch für Dämpfe mit hohem Molekulargewicht scheint das Auftreten der Schichtung fast dem gleichen Gesetz zu gehorchen. Für Dämpfe, deren Molekulargewicht zwischen diesen beiden Gebieten liegt, gibt eine hyperbolische Abhängigkeit die Bildung der Schichtung wieder.

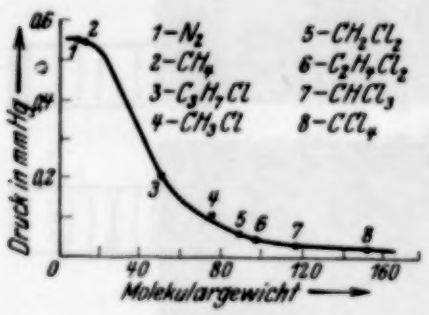


Fig. 3.

In der Reihe von Beobachtungen fand sich, daß selbst bei ganz kleiner Änderung des Molekulargewichts eine deutliche Änderung des Druckes zu finden ist, bei dem die verlangte Schichtenanzahl erscheint, wenn die Molekulargewichte der Dämpfe in dem oben erwähnten Zwischengebiet liegen.

Calcutta (Indien), Applied Physics Laboratory, University College of Science and Technology, 92, Upper Circular Road, 4. Juni 1930.

Der Interferenzversuch von Lloyd mit Röntgenstrahlen.

Von W. Linnik in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1930.)

Es wird die Ausführung des Lloydschen Spiegelversuchs mit Röntgenstrahlung beschrieben. Ferner wird die Abwesenheit des Phasensprunges um eine halbe Wellenlänge bei der Totalreflexion nachgewiesen und eine Methode der Vergrößerung der Abstände der Röntgeninterferenzstreifen besprochen.

Die Tatsache, daß die Wellenlänge der Röntgenstrahlen tausende Mal kleiner ist als die im sichtbaren Gebiet, erfordert eine entsprechend höhere Genauigkeit bei Versuchen mit ihnen. Doch genügt es bei Anordnungen von der Art des Fresnelschen Spiegelversuchs, die Justierung bis zu Bruchteilen von Lichtwellenlängen durchzuführen, um eine Anordnung zu erhalten, die für Interferenzversuche im Röntgengebiet brauchbar ist. Die Totalreflexion der Röntgenstrahlen erlaubt es, eine Anordnung zu verwirklichen, bei welcher der Winke lzwischen Strahl und Spiegel einige Minuten nicht übersteigt. In diesem Falle kann die Spiegeloberfläche als „optisch genau" auch für Röntgenstrahlen betrachtet werden. In der Tat ist der durch Unebenheiten der Spiegeloberfläche bedingte Gangunterschied δ vom Winkel φ zwischen Strahl und Spiegel abhängig, gemäß Gleichung $\delta = 2\,d \sin \varphi$. Bei φ gleich 1′ dürfen die Unebenheiten des Spiegels d für K_α-Strahlen des Kupfers 0,05 μ nicht übersteigen, damit der Gangunterschied δ nicht größer als $\lambda/4$ wird; diese Bedingung ist bei jeder genau ausgeführten optischen Fläche erfüllt.

Beim Versuch von Lloyd sind die Breite b des Interferenzstreifens, die Entfernung a des Spaltes vom Spiegel und die Entfernung D des Spaltes vom Schirm verknüpft durch die Gleichung $b = \lambda D/2a$. Um b gleich etwa 5 μ zu erhalten, muß bei $D = 150$ mm für K_α-Strahlen des Kupfers $a = 2{,}5\,\mu$ sein. Bei der Spaltbreite 0,1 μ erhält man ein zur Bildung einiger Interferenzstreifen genügend breites kohärentes Lichtbündel. Beim hier beschriebenen Versuch diente als Spiegel eine gute 10 cm lange, 4 cm breite und 5 cm dicke Glasplatte vom Jaminschen Interferometer. Der Spalt bestand aus zwei auf beiden Seiten polierten Flintglasplatten. Die eine A (Fig. 1) war 6 cm lang, 4 cm breit und 15 mm dick, die andere B 4 cm lang und 1 cm breit und dick. Zur Regulierung der Spaltbreite waren auf der Platte B zwei 1 μ dicke Streifen mit Zaponlack aufgetragen. Die Mitte der Platte B wurde mittels Schraube a und Krampe b an die Platte A gedrückt. Durch Änderung des Druckes der Schraube wurde die Spalt-

breite reguliert und mittels Interferenzfarben bestimmt. Eine wichtige Bedingung ist die Parallelität des Spaltes mit dem Spiegel, sowie eine genaue Bestimmung der Entfernung des Spaltes vom Spiegel. Daher wurde der Spalt in bezug auf den Spiegel folgendermaßen eingestellt. Auf die Ränder der Platte A wurden zwei gleiche Tropfen Zaponlack aufgetragen, welche nach Erstarrung eine etwa 2,5 μ dicke Zwischenlage bildeten. Die Platte A wurde über dem Spiegel angeordnet (Fig. 1) und wurde getragen einerseits von der Zwischenlage c und andererseits von zwei Aluminiumblättchen d. Die Dicke der Zwischenlagen c wurde durch Anreiben gleich gemacht und durch Parallelität zum Spaltrand der zwischen der unteren Fläche von A und dem Spiegel S gebildeten Interferenzstreifen kontrolliert. Diese Streifen wurden von oben durch die Platte A mit einem Meßmikroskop betrachtet, welches mit einem Vertikalilluminator versehen und von einer Quecksilberlampe mit grünem Filter beleuchtet war. Die Messung der Breite der Interferenzstreifen und der Entfernung eines Streifens bestimmter Ordnung vom Spalt nach Beendigung der Justierung erlaubte die Entfernung des Spaltes vom Spiegel bis auf 0,01 μ genau zu bestimmen. Die Dicke des Blättchens d wurde so gewählt, daß das aus dem Spalt austretende Röntgenstrahlbündel (mit dem Divergenzwinkel der Strahlen von etwa 2′) zur Hälfte vom Spiegel S reflektiert wurde und zur Hälfte frei durchging. In diesem Falle findet keine zweifache Reflexion des Bündels am Spiegel S und an der Platte A statt. Der Spiegel S und die photographische Platte P, die 150 mm vom Spalt entfernt war, wurden auf einer dicken Glasplatte gelagert. Der Spalt wurde gegenüber dem Fenster der Röntgenröhre eingestellt und dann wurde photographiert.

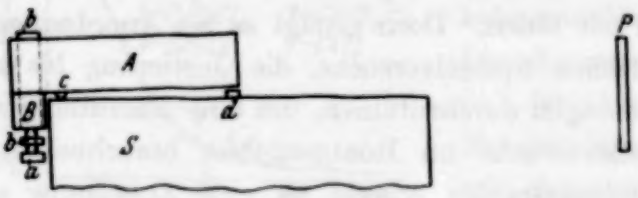


Fig. 1.

Die Breite der bei dieser Anordnung bei Bestrahlung mit K_α-Strahlen des Kupfers auftretenden Interferenzstreifen ist etwa 5 μ. Daher mußten besondere im Optischen Institut angefertigte feinkörnige photographische Platten benutzt werden. Aber auch auf ihnen waren nur Spuren von Streifen zu sehen. Die Vergrößerung der Aufnahmen nach der früher beschriebenen Methode* lieferte die Abbildung (Fig. 2), welche die Ent-

* W. Linnik, ZS. f. Phys. **61**, 70, 1930.

fernung zwischen den Interferenzstreifen bis zu 2% genau zu messen erlaubte. Bei der Entfernung des Spaltes von der Platte, 150 mm, war die Exposition 30 Minuten. Es wurde auch eine Aufnahme bei der Entfernung 300 mm und in der Expositionzeit 2 St. gewonnen; hier waren deutliche Interferenzstreifen auch bei unmittelbarer Beobachtung im Mikroskop sichtbar. Für die Wellenlänge der Cu K_α-Strahlen wurde $1{,}56 \pm 0{,}02$ Å und für Fe K_α 1,96 Å erhalten.

Fig. 2.

Der Lloydsche Versuch war seinerzeit der einfachste Beweis für den Phasensprung von einer halben Wellenlänge bei der Reflexion an einem Spiegel. Daher ist das analoge Ergebnis bei Röntgenstrahlen von Interesse, bei welchem kein Verlust von $\lambda/2$ stattfindet, weil hier der Brechungsindex des Glases kleiner als Eins ist. Zu diesem Zwecke wurde eine Aufnahme mit Fe K_α-Strahlen gemacht, wobei die eine Hälfte der photographischen Platte abgeschirmt war. Danach wurde der Schirm entfernt, die Fe-Antikathode durch eine Cu-Antikathode ersetzt und die Aufnahme fortgeführt. So erhielt man auf der einen Seite der Platte Interferenzstreifen von Fe-Strahlen, auf der anderen die Superposition der Fe- und Cu-Streifen. Die Betrachtung der Aufnahme hat gezeigt, daß der Nullstreifen hell ist, d. h. daß bei der Reflexion, was natürlich zu erwarten war, kein Verlust von $\lambda/2$ stattfindet.

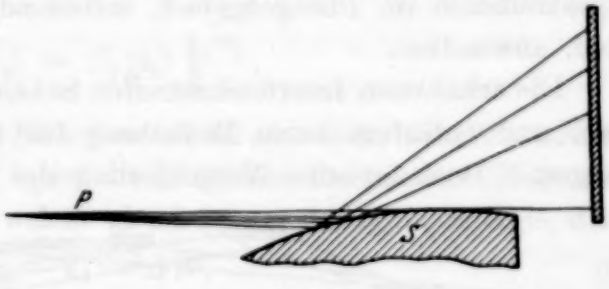


Fig. 3.

Um eine vergrößerte Abbildung von sehr schmalen Interferenzstreifen zu erhalten, kann man eine unmittelbare Vergrößerung des Interferenzbildes vor dem Auftreffen auf die photographische Platte anwenden. Wenn wir in den Strahlengang P des Interferenzbildes (Fig. 3) eine konvexe reflektierende Oberfläche S so einschalten, daß der Einfallswinkel den Winkel der Totalreflexion nicht übersteigt, so erhalten wir nach der Reflexion ein stärker divergentes Bündel, das eine Vergrößerung liefert, welche im allgemeinen der ursprünglichen Abbildung nicht ähnlich ist. Eine genaue Ähnlichkeit wird nur dann vorhanden sein, wenn S einen Teil eines hyperbolischen Zylinders bildet, dessen einer Brennpunkt in der

Lichtquelle und der andere in deren imaginären Abbildung zu liegen kommt. Eine solche Vergrößerung kann einen bedeutenden Gewinn an Intensität der Abbildung im Vergleich zur Vergrößerung durch Entfernung der Platte bewirken. Tatsächlich wird das Bild hier nur in einer Richtung vergrößert, so daß die Intensität umgekehrt proportional der Vergrößerung und nicht dem Quadrat der Vergrößerung ist. Auch kommt beim Entfernen der

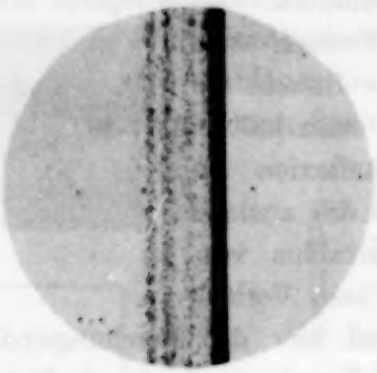


Fig. 4.

Platte Absorption in Luft hinzu. Fig. 4 entspricht einer Vergrößerung mittels einer konvexen Linse mit dem Krümmungsradius von 2 m, welche hier die Rolle der Fläche S spielt. Ein Teil der Figur, enthaltend drei Streifen, ist das vergrößerte Bild; der schwarze Streifen ist durch die vorbeigegangenen Strahlen bedingt. Natürlich ist diese Methode auch auf Aufnahmen von Spektrallinien im Röntgengebiet, insbesondere wenn die Linien schwach sind, anwendbar.

Die erhaltenen Interferenzstreifen haben eine der Null nahe Ordnungszahl und natürlich keine Bedeutung für die Bestimmung von Wellenlängen. Doch ist eine Vergrößerung des Gangunterschieds durch eine

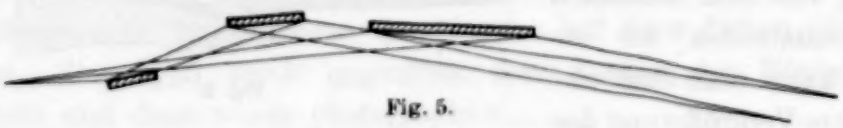


Fig. 5.

geeignete Abänderung der Anordnung nicht ausgeschlossen. Eine solche mögliche Anordnung ist in Fig. 5 wiedergegeben. Wenn der maximale Winkel zwischen einfallenden Strahlen und Spiegel etwa 10′ ist, so wird bei einer 50 cm großen Anordnung der Gangunterschied Tausende von Wellenlängen erreichen. Sehr wichtig wird dabei die Genauigkeit der Spiegelflächen sein.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut.

Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Quecksilberatomen.

Von **G. D. Latyscheff** und **A. I. Leipunsky** in Charkow.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1930.)

Es wurden Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Quecksilberatomen untersucht und die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit dieser Stöße von der Elektronengeschwindigkeit gemessen. Die Kurve für die Wahrscheinlichkeit von Stößen zweiter Art erwies sich als ganz ähnlich der analogen Kurve für Stöße erster Art. Es wurde eine Überschlagsrechnung für den absoluten Wert der Wahrscheinlichkeit gemacht.

1. Einleitung. Aus dem Prinzip des Einzelgleichgewichts von Klein und Rosseland* kann man folgendes schließen: Wenn die Anregung der Atome und Moleküle durch einen Elektronenstoß möglich ist, indem ein Teil der kinetischen Energie des Elektrons in die Anregungsenergie des Teilchens übergeht, so muß auch der umgekehrte Vorgang möglich sein, nämlich die Energie des angeregten Teilchens geht in die kinetische Energie des Elektrons über. Die ersten Stöße werden durch Stöße erster Art, die zweiten durch Stöße zweiter Art hervorgerufen.

Bezeichnen wir mit $S_1(\varepsilon_1)$ die Wahrscheinlichkeit der Stöße erster Art und mit $S_2(\varepsilon_2)$ die der zweiten Art, so erhalten wir nach Klein und Rosseland:

$$S_2(\varepsilon_2) = S_1(\varepsilon_1)\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}}, \tag{1}$$

wo ε_1 die kinetische Energie des Elektrons ist, die ausreicht, beim Zusammenstoß Anregung hervorzurufen; ε_2 ist die kinetische Energie des Elektrons, die um ΔW kleiner als ε_1 ist, welche gleich ist der Anregungsenergie, d. h.

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \Delta W. \tag{2}$$

Die Formel (1) können wir schreiben:

$$S_2(\varepsilon_2) = S_1(\varepsilon_2 + \Delta W)\sqrt{\frac{\varepsilon_2 + \Delta W}{\varepsilon_2}}. \tag{1'}$$

Angaben über eine experimentelle Prüfung der Stöße zweiter Art gibt es sehr wenig. Zur Betrachtung der Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und chemisch angeregten Atomen schickten A. I. Leipunsky und E. A. Strauf** einen Elektronenstrom durch einen während der Oxydation

* ZS. f. Phys. **4**, 16, 1921.

** Ebenda **58**, 104, 1928.

des Phosphors mit angeregten Molekülen gefüllten Raum. Man erhielt so Stöße zweiter Art, konnte aber keine mehr oder wenig sicheren Schlüsse auf die Einzelheiten dieser Erscheinung ziehen, weil dem eine ganze Reihe von Ursachen im Wege stand: die Unbestimmtheit der Anregungsenergie, die unentbehrliche Anwesenheit von Sauerstoff im Gerät, ein Restdruck nach der Reaktion, die veränderliche Konzentration der erregten Teilchen während des ganzen Vorgangs, die sehr kurze Zeit, während welcher sich die angeregten Teilchen im Gerät befanden usw.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Stöße zweiter Art reiner zu erhalten, indem die Elektronen von gegebener Geschwindigkeit mit Atomen bestimmter Art und von ganz bestimmter Anregungsenergie zusammenstoßen.

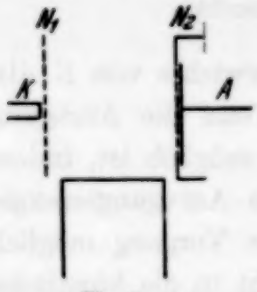


Fig. 1.

Als Versuchsmaterial ist hier Quecksilberdampf gewählt, in welchem man durch Belichtung mit Quarzbogenlicht von der Linie 2537 Å eine ziemlich große Konzentration von Atomen im metastabilen Zustand $2\,^3P_0$ erzielen kann, wobei sich gezeigt hat, daß unter den Bedingungen unserer Arbeit die Anzahl der angeregten Atome im Zustand $2\,^3P_1$ und in anderen Zuständen sehr klein ist. Daß dabei vielleicht einige Quecksilbermoleküle Hg_2' angeregt werden mögen, kann man wohl übersehen.

2. Prinzip der Methode und Beschreibung der Versuchseinrichtung. Ein Elektronenbündel von gegebener Geschwindigkeit V_1 Volt wird in einen mit angeregten Quecksilberatomen gefüllten Raum geschickt. Indem es diesen Raum durchsetzt, trifft es auf ein Gegenfeld von V_2 Volt und wird, nachdem es dieses Feld passiert hat, auf einer Auffangplatte gefangen. Die Ladungsvergrößerung dieser Platte ermöglicht, Schlüsse auf die Anzahl der aufgetroffenen Elektronen zu ziehen. Ist das Gegenfeld V_2 größer als das beschleunigende V_1, aber kleiner oder gleich $V_1 + \Delta W$, wo ΔW die Anregungsenergie der Atome ist, so gelangen bis zu der Platte nur diejenigen Elektronen, die einen Stoß zweiter Art erlitten haben.

Der elektrische Teil des Gerätes bestand aus der Kathode K, welche als Elektronenquelle diente, den Gittern N_1 und N_2, die sich gewöhnlich auf einem Potential befanden, und der Anode A (Fig. 1). Zwischen der Kathode K und dem Gitter N_1 wurde für die Elektronen ein Beschleunigungsfeld angebracht, damit sie, dieses passierend, in den Bereich der gleichen Potentiale zwischen den Gittern N_1 und N_2 kamen.

Zwischen dem Gitter N_2 und der Anode A der Elektronen wurde ein Gegenfeld V_2 angebracht.

Die Kathode wurde aus einem 5 mm langen und 0,1 mm dicken Wolframdraht hergestellt, der einen Gehalt von 0,2% Thorium hatte. Die Gitter N_1 und N_2 wurden aus reinem Nickel hergestellt, die Seite des Gitterquadrats betrug 5,5 cm. An das Gitter N_2, das vor der Anode stand, wurde ein aus Nickel hergestellter Sicherungsring angebracht, welcher die Anode vor den Ausfalls- und Seitenelektronen schützte, so daß auf die Anode nur diejenigen Elektronen kommen konnten, die in der Tat das Gegenfeld V_2 überwunden hatten. Die Entfernung zwischen der Kathode K und dem Gitter N_1 war 0,5 mm; diejenige zwischen dem Gitter N_2 und der Anode A gleich 1 mm. Beide Gitter waren etwa 6,5 cm voneinander entfernt. Die Anode bestand aus einer Nickelplatte von etwa 3 cm im Quadrat; sie wurde auf einem dicken Nickeldraht montiert, der inmitten eines dicken Quarzröhrchens aus dem Gerät herausgeführt wurde.

Die Anregung der Atome zwischen den Gittern N_1 und N_2 wurde damit erzielt, daß das Quarzbogenlicht durch ein Quarzfenster in das Gerät hineindrang. Das Quarzfenster bestand aus einem langen Quarzbecher, dessen Boden eine optisch-geschliffene Platte (1 mm dick und 4 cm im Durchmesser) bildete.

Das ganze Gerät wurde in einen elektrischen Ofen gestellt. Beim Ausproben wurde das Gerät bis 400° C erwärmt, deshalb mußten zur Abkühlung des Piceins Kühlvorrichtungen, wasserdurchflossene Bleiröhren, eingebaut werden.

Um ein möglichst gutes Vakuum zu erzielen, wurden alle Hähne, der Vorvakuumhahn ausgenommen, durch Quecksilberverschlüsse ersetzt.

3. Messungen und Ergebnisse. Da alle unsere Gerätteile aus Metall hergestellt waren, war es unmöglich, einen Photostrom von der Anode zu vermeiden. Die Auslösearbeit, mit der das Elektron von der Nickeloberfläche abgeschieden wird, ist nämlich gleich 4 Volt und die Energie der Resonanzlinie 2537 Å des Quecksilbers beträgt 4,9 Volt; deshalb wird der Photostrom nicht nur von dem gestreuten Licht hervorgerufen, sondern hauptsächlich von der Strahlung, die während des Übergangs der angeregten Quecksilberatome aus dem Zustand $2\,^3P_1$ in den normalen Zustand 1^1S entsteht. Alle unsere Messungen sind also durch den Photostrom beeinflußt. Im weiteren werden wir Kurven wiedergeben, bei denen der Photostrom vorhanden war, und neben diesen andere Kurven, welche wegen des Photostroms korrigiert sind. Bevor wir die Ergebnisse zu erläutern beginnen, müssen wir darauf aufmerksam machen, daß, wenn das Gerät einige Tage ohne Auspumpen geblieben war, der Photostrom aus der Anodenplatte verhältnismäßig größer war, daß er aber nach einer Belichtung von einigen

Stunden bis zu einer gewissen Grenze — das Material „ermüdete" in Hinsicht auf den Photostrom — sank und dann unverändert blieb, falls die Intensität und die Lage des Bogens dieselben blieben.

Die Einheitlichkeit der Konzentration der erregten Quecksilberatome im Gerät bei gegebener Dichte der Quecksilberdämpfe wurde durch die Konstanz der Bogenintensität erzielt. Das wurde zweifach geprüft, nämlich mit Hilfe eines Voltmeters und Amperemeters, die an den Bogen geschaltet wurden, und dadurch, daß der Photostrom von der Anodenplatte konstant war. Die Lage des Bogens während der Messung wurde nicht geändert; zur Abschaltung des Lichtes von dem Gerät wurde das Quarzfenster mit einer Klappe bedeckt. Außerdem wurden 6 bis 8 Stunden vor dem Versuch alle Pumpen, der Ofen des Geräts und der Bogen in Betrieb gesetzt und erst, wenn alle meßbaren Größen in einen stabilen Zustand gelangt waren, begann man mit den Messungen.

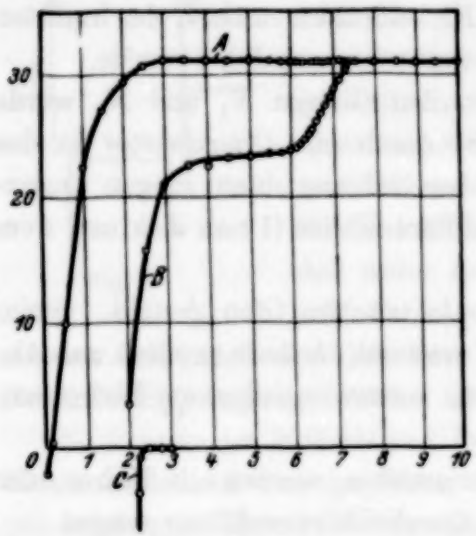


Fig. 2.

Diese wurden in folgender Weise angestellt. Es wurde das gewünschte Beschleunigungsfeld für die Elektronen zwischen der Kathode und dem ersten Gitter N_1 hergestellt (die Konstanz des Emissionsstroms wurde mit Hilfe eines Galvanometers kontrolliert, das unmittelbar nach dem ersten Gitter eingeschaltet war), und man untersuchte die Verteilung der Elektronengeschwindigkeit im Raume zwischen dem zweiten Gitter N_2 und der Anode A, nachdem die Elektronen im Raume zwischen beiden Gittern N_1 und N_2 mit den angeregten Quecksilberatomen zusammengestoßen sind. Dabei wurden gleichzeitig drei Kurven nach dem folgenden Schema aufgenommen.

Es wurde ein gegebenes Gegenfeld V_2 hergestellt und dann ein gewisser Punkt aufgenommen, indem das Gerät durch die Linie 2537 Å beleuchtet wurde; der Glühstrom wurde ausgeschaltet. Dann wurde er eingeschaltet und der Punkt unter denselben Umständen aufgenommen. Endlich wurde der Bogen durch die Klappe verdeckt, so daß das Licht nicht in das Gerät eindringen konnte, und ein Punkt der dritten Kurve wurde bei eingeschaltetem Glühstrom, aber ohne Belichtung mit der Linie

2537 Å aufgenommen. Nach diesem wurde das Gegenfeld V_2 geändert und die Messung in der üblichen Weise ausgeführt.

Ein Ergebnis einer solchen Meßreihe ist in Fig. 2 dargestellt.

Die Bedingungen waren folgende: die Kathode und die Gitter N_1 und N_2 hatten ein und dasselbe Potential, die Temperatur im Gerät war gleich 53° C.

Die Kurve A stellt den gewöhnlichen Verlauf des Photostroms dar, wobei der Glühstrom ausgeschaltet ist, die Kurve B denselben Verlauf, aber mit eingeschaltetem Glühstrom; die Kurve C gibt die gewöhnliche Verteilung der Elektronengeschwindigkeit, wenn das Gerät nicht mit der Linie 2537 Å belichtet ist.

Aus den Kurven kann man sehen, daß die Verminderung des Photostroms auf der Kurve B bei 7,2 Volt beginnt; das kann man nur dadurch erklären, daß die Elektronen mit einer Geschwindigkeit von 7,2 Volt ab auf die Anodenplatte auftreffen. Deshalb haben wir, um die Analyse unserer Kurven zu erleichtern, anstatt der Kurven A und B auch die Differenz $A - B$ dargestellt (Fig. 3), das gibt uns auf der Ordinatenachse einen gewissen negativen Strom, dem auf der Abszissenachse das frühere Gegenfeld V_2 entspricht. Außerdem können wir, wenn wir die Differenz $A - B$ benutzen, den Photostrom, der unserer Erscheinung überlagert ist, berechnen. Wir können also behaupten, daß die Kurve $A - B$ die echte Kurve des unbekannten Negativstroms ist, welcher beim Durchgang der Elektronen von gegebener Geschwindigkeit durch einen mit erregten Quecksilberatomen erfüllten Raum entsteht.

Wir übertragen die Kurve C ohne Veränderung auf die Fig 3. An dieser Kurve C in Fig. 3 kann man deutlich erkennen, daß beim Beschleunigungsfeld $V_1 = 0{,}0$ Volt die schnellsten Elektronen, die es nur geben kann, wenn das Gerät nicht mit der Resonanzlinie 2537 Å belichtet wird, die Elektronen mit der Geschwindigkeit 2,5 Volt sind. In Wirklichkeit erhält das Elektron solch eine Geschwindigkeit infolge der nicht monochromatischen Strahlen, die der Wolframdraht liefert (etwa 1,8 Volt) plus allen Kontaktpotentialdifferenzen (etwa 0,5 bis 0,7 Volt).

Wenden wir uns jetzt zu der Kurve $A - B$, so sehen wir, daß, wenn die Elektronen mit den angeregten Quecksilberatomen zusammenstoßen, man schnelle Elektronen, die eine Geschwindigkeit von 7,2 Volt haben, also die schnellsten Elektronen, welche wir kennen, herabdrücken kann auf

$$7{,}2 - 2{,}5 = 4{,}7 \text{ Volt.}$$

Da aber das kritische Potential des Quecksilbers gleich 4,9 und 4,68 Volt ist, so kann man behaupten, daß das Elektron diese Überschußgeschwin-

digkeit von den Stößen zweiter Art erhalten hat, die ihm die angeregten, im metastabilen Niveau (4,68 Volt) befindlichen Quecksilberatome erteilt haben. Dieser Standpunkt wurde durch eine ganze Reihe Kontrollversuche, von denen später die Rede sein wird, völlig bestätigt.

Eine Reihe von Kurven, die bei verschiedenen Drucken der Quecksilberdämpfe aufgenommen wurden, bewies, daß es ein gewisses Optimum des Druckes gibt, bei dem die Stöße zweiter Art leichter stattfinden als bei anderen Drucken, wenn auch die üblichen Bedingungen dieselben bleiben (Fig. 4). Die Existenz eines solchen Optimums ist ganz klar, weil die

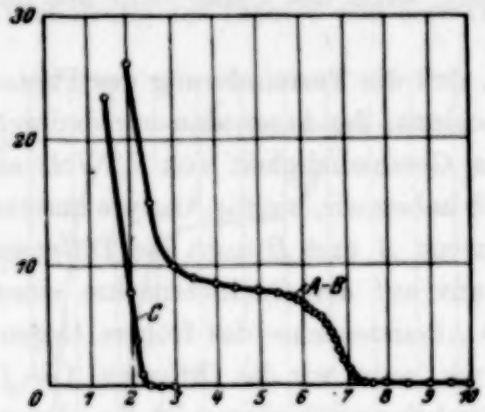


Fig. 3.

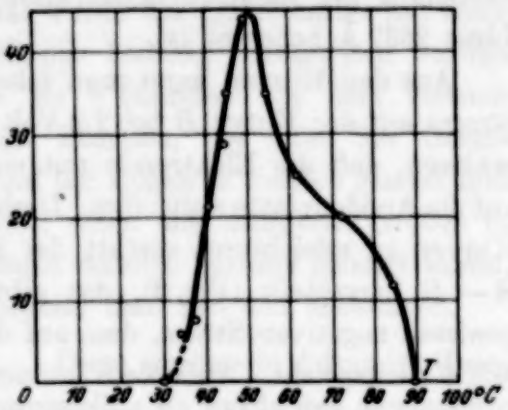


Fig. 4.

Steigerung des Druckes des Quecksilberdampfes die Anzahl der Quecksilberatome im metastabilen Zustande vergrößert und andererseits bei gesteigertem Druck die Volumenlumineszenz des Quecksilbers allmählich verkleinert wird, nämlich beim Eintritt der Strahlen ins Gerät; bei genügendem Druck geht sie in eine oberflächige über.

Eine ganze Anzahl von Kurven, welche bei verschiedenen Drucken aufgenommen wurden, gibt uns die Möglichkeit, die Anzahl der vermuteten Stöße zweiter Art als eine Funktion des Druckes anzusehen.

Eine Kurve, welche diese Abhängigkeit veranschaulicht, wurde folgendermaßen konstruiert: es wurde der Inhalt $abcd$ des ausgezogenen Endes der aufgenommenen Kurven berechnet (Fig. 5) als

$$S = \int_a^d i\,dV = k_1 i_a = k_2 S_2,$$

d. h. dieser Inhalt muß der Anzahl der Elektronen proportional sein, die einen Stoß zweiter Art erlitten haben, d. h. proportional der Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art. Diese Werte werden auf der Ordinatenachse der Fig. 4, auf der Abszissenachse die Temperaturen des Quecksilbers

abgetragen. Man könnte die Kurve auch anders konstruieren, indem man anstatt $\int_a^d i dV$ eine bestimmte Koordinate i_a des horizontalen Teiles nimmt.

Beide Arten von Kurven haben dieselbe Form. In der Fig. 4 sehen wir eine Kurve, die nach der ersten Methode konstruiert ist. Man erkennt

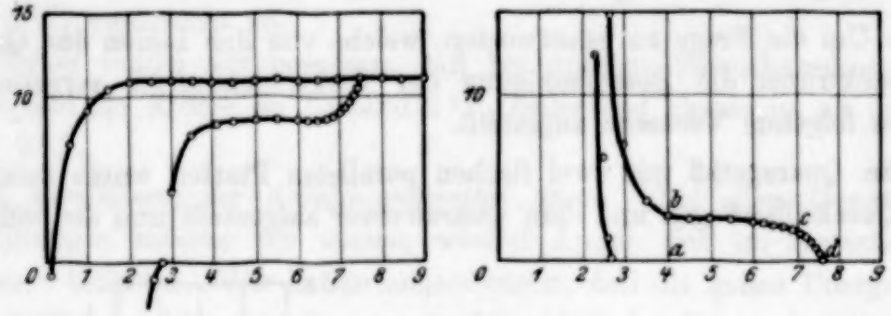


Fig. 5.

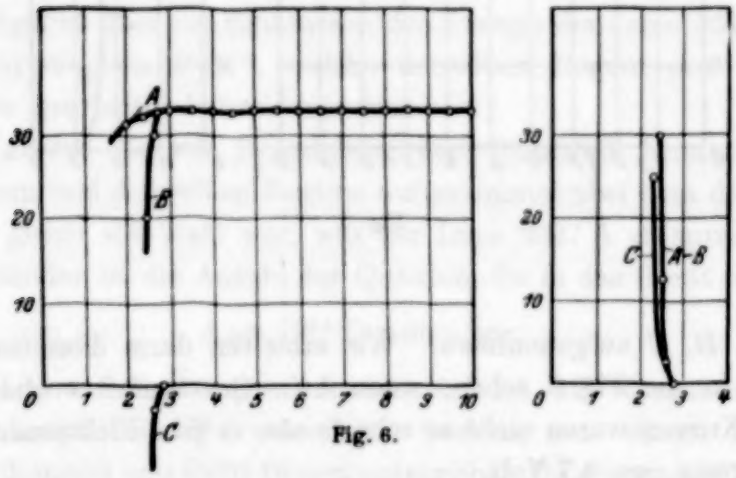


Fig. 6.

dabei, daß es ein scharf ausgeprägtes Optimum des Druckes gibt, das für unser Gerät bei 0,015 mm liegt. Die Kurve zeigt weiter, daß die Energiezunahme des Elektrons um 4,7 Volt über die gegebene Beschleunigung des Feldes durch das Vorhandensein von angeregten Quecksilberatomen im Gerät verursacht ist.

Die Tatsache, daß der negative Strom von den Stößen zweiter Art hervorgerufen ist, können noch folgende Versuche beweisen.

1. Es wurden Kurven nach der ersten Art bei der Temperatur 14° des Geräts, d. h. beim Quecksilberdampfdruck $8 \cdot 10^{-4}$ mm aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 6 eingetragen. Diese Kurven beweisen, daß, wenn die Elektronen nicht mit den angeregten Quecksilberatomen zusammenstoßen, es keine schnellen Elektronen gibt.

2. Die früheren Kurven wurden beim optimalen Druck aufgenommen, aber vor dem Quarzfenster war eine dünne Glasplatte angeordnet, welche die ultravioletten Strahlen absorbierte und den sichtbaren Teil des Spektrums durchließ. Das Ergebnis dieses Versuchs ist in der Fig. 7 dargestellt. Hier sehen wir sofort, daß auch nur eine gewöhnliche Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten vorliegt.

3. Um die Frage zu beantworten, welche von den Linien des Quecksilberspektrums die Beschleunigung der Elektronenenergie verursachen, wurden folgende Versuche angestellt.

Ein Quarzgefäß mit zwei flachen parallelen Platten wurde zwischen dem Quecksilberbogen und dem Quarzfenster aufgestellt und die früheren

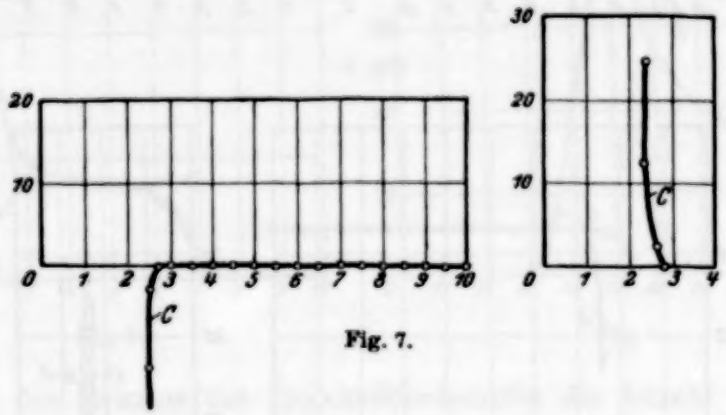


Fig. 7.

Kurven *A*, *B*, *C* aufgenommen. Wir erhielten dann dieselben Kurven, welche wir in der Fig. 5 sehen, wenn kein Quarzgefäß vorhanden war, aber diese Kurven waren nicht so scharf; also es gibt Elektronen mit einer Beschleunigung von 4,7 Volt.

Die Abnahme der Schärfe der Kurven wurde dadurch verursacht, daß in das Gerät weniger ultraviolette Strahlen kamen, weil die Quecksilberlampe entfernter stand und ein Teil des Lichtes in dem Quarzgefäß absorbiert wurde.

Dann wurde in das Quarzgefäß ein Tropfen Quecksilber hineingebracht und auf 60° C erhitzt, so daß das ultraviolette Licht, indem es solch ein Gefäß durchsetzte, bevor es in das Gerät eintrat, im Quecksilber die Linie 2587 Å verlor, die bei dieser Temperatur und bei den Raumverhältnissen des Geräts völlig absorbiert wurde. Die unter solchen Verhältnissen aufgenommenen Kurven sind den in Fig. 7 gegebenen ganz ähnlich, und man kann dabei sehen, daß es dort keine schnellen Elektronen gibt, sondern nur eine gewöhnliche Verteilung der Geschwindigkeiten.

Außerdem beweist das Nichtvorhandensein eines Photostroms auf der Anodenplatte, daß ein solcher Strom hauptsächlich durch die Fluoreszenz der Quecksilberatome bei der Belichtung mit der Linie 2537 Å entsteht.

Schluß. Die oben mitgeteilte Versuchsreihe beweist, daß die Vergrößerung der Elektronenenergie auf 4,7 Volt durch den Zusammenstoß von Elektronen mit angeregten Quecksilberatomen im Zustande $2\,^3P_0$ oder $2\,^3P_1$ verursacht ist.

Weiter wollen wir beweisen, daß bei unseren Versuchsbedingungen die Anzahl der Atome im Zustand $2\,^3P_1$ bedeutend kleiner ist als im Zustand $2\,^3P_0$.

4. Berechnung der Anzahl angeregter Atome. Bei allen Quantitätsberechnungen müssen wir wissen, wieviel Atome sich im metastabilen Zustande befinden. Wir haben angenommen, daß die ganze Energie der Linie 2537 Å, welche vom Bogen ausgeht und in das Gerät eintritt, vom Quecksilberdampf aufgenommen wird.

Alle Angaben über die Emanation der Energie der Linie 2537 Å haben wir einer Arbeit von Boll*, welche denselben Bogentypus behandelt, mit dem wir gearbeitet haben, entnommen.

Alle Kurven, die zur Berechnung der Quantität benutzt wurden, sind bei einem und demselben Regime aufgenommen, bei dem die Leistung des Bogens gleich 400 Watt war, was der Linie 2537 Å entsprach. Unter diesen Umständen ist die Anzahl der Quanten, die in das Gerät eindringen:

$$A \backsimeq 10^{16} \text{ Quanten/sec.}$$

In der Literatur finden sich Angaben, daß $1{,}3 \cdot 10^{16}$ Quanten in 10 cm³ Quecksilberdampf bei 18° C absorbiert werden, was einem Druck des Quecksilberdampfes von 0,001 10 mm entspricht. Da alle unsere Messungen bei 50° C, d. h. bei einem Druck von 0,013 40 mm angestellt wurden, so werden wir behaupten können, daß bei uns $A = 10^{16}$ Quanten/sec in 1 cm³ Quecksilberdampf absorbiert werden können.

Die Anzahl der Atome im Zustand $2\,^3P_0$ wurde nach einer Methode berechnet, die der von Foote** analog ist. Dabei ergab sich die Anzahl der Atome im Zustande $2\,^3P_1$

$$n_a' = 2 \cdot 10^9 \text{ Atome/cm}^3$$

und die Atome im Zustand $2\,^3P_0$

$$n_a = 2 \cdot 10^{11} \text{ Atome/cm}^3.$$

---

* Marcel Boll, Ann. de phys. (9) **2**. 53, 1914.

** P. D. Foote, Phys. Rev. **30**, 288, 1927.

Also sehen wir in der Tat, daß die Anzahl der Atome $2\,^3P_1$ 100mal kleiner ist als die der Atome $2\,^3P_0$. Wir konnten nur die Stöße zweiter Art messen, die beim Zusammenstoß der Elektronen mit Atomen im metastabilen Zustand entstehen. Die Anzahl der Atome, die sich in anderen Zuständen befinden, muß sehr klein sein.

5. Berechnung der Wahrscheinlichkeitswerte der Stöße zweiter Art. Die Anzahl der Zusammenstöße eines Elektrons mit allen Quecksilberatomen ist $z = {}^3/_4\, C^2/\lambda^2$. Dagegen ist die Anzahl der Zusammenstöße des Elektrons mit angeregten Atomen $Z = n_a \sigma_a^2 / n\sigma^2$. Ist der Emissionsstrom auf dem zweiten Gitter N_2 gleich i_2, so ist die Anzahl der Zusammenstöße eines Elektrons zu multiplizieren mit der Stromstärke und mit dem Proportionalitätskoeffizienten K, d. h.

$$K i_2 Z \frac{n_a}{n} \frac{\sigma_a^2}{\sigma_2}.$$

Bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art durch S_2, so erhalten wir einen solchen Stoß von der ganzen Anzahl der Elektronen

$$S_2 K i_2 Z \frac{n_a}{n} \frac{\sigma_a^2}{\sigma^2}.$$

Ist ω ein Raumwinkel, unter dem man das Gitter N_2 sehen kann, so ist die Anzahl der Elektronen, die auf das Gitter treffen,

$$S_2 K i_2 Z \frac{n_a}{n} \frac{\sigma_a^2}{\sigma^2} \cdot \frac{\omega}{4\pi}.$$

Sei s der Inhalt des Sicherungsringes und der Gitterdrähte und s der Inhalt der Öffnungen vor der Anode, so kommt auf die Anode folgende Anzahl von Elektronen, die einen Stoß zweiter Art erlitten haben:

$$S_2 K i_2 Z \frac{n_a}{n} \frac{\sigma_a^2}{\sigma^2} \cdot \frac{\omega}{4\pi} \frac{s}{S}.$$

Das muß der Anzahl der Elektronen, die auf die Anode aufgetroffen sind, also $k i_a$ gleich sein.

Folglich wird

$$S_2 i_2 Z \frac{n_a}{n} \frac{\sigma_a^2}{\sigma^2} \cdot \frac{\omega}{4\pi} \frac{s}{S} = i_a,$$

woraus

$$S_2 = \frac{i_a n \sigma^2 4\pi S}{i_2 Z n_a \sigma_a^2 \omega s},$$

oder anstatt Z seinen Wert eingesetzt:

$$S_2 = \frac{i_a n \sigma^2 4\pi S 3\lambda^2}{i_2 n_a \sigma_a^2 \omega s 4 l^2}. \tag{3}$$

Für die Berechnungen nach der Formel (3) muß man die Größe der freien Weglänge der Elektronen im Quecksilberdampf kennen. Sie kann nach den Formeln der kinetischen Theorie berechnet werden, falls die effektiven Querschnitte der Atome bekannt sind. Die Methode kann jedoch zu bedeutenden Fehlern führen, weil hier die Abhängigkeit λ von der Elektronengeschwindigkeit nicht berücksichtigt wird. Für unsere Berechnungen nahmen wir die Werte von Brode* an, welcher den Koeffizienten der Elektronenabsorption b in den Quecksilberdämpfen berechnet hat. Diese Formel für b ist

$$J = J_0 e^{-bpx},$$

wo J_0 die Anzahl der Elektronen am Anfang, J ihre Anzahl am Ende des Weges x, p der Druck der Quecksilberdämpfe ist. Dieser Koeffizient ist mit der Länge des freien Weges durch die Beziehung

$$\lambda = \frac{1}{bp}$$

verknüpft. Um also die Wahrscheinlichkeit S_2 zu berechnen, erhalten wir schließlich die Formel:

$$S_2 = \frac{i_a n \sigma^2 4\pi S \cdot 3}{i_2 n_a \sigma_a^2 \omega s 4 l^2 b^2 p^2}. \qquad (4)$$

Es ist sehr interessant, die Änderung der Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit zu

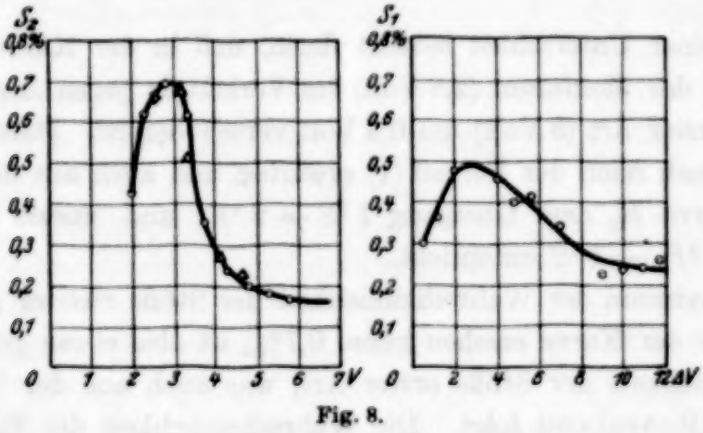


Fig. 8.

betrachten. Diese Abhängigkeit ist in der Fig. 8 zu sehen. Bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeitswerte wurde als Elektronengeschwindigkeit nicht ohne weiteres diejenige genommen, welche der Spannungsmesser anzeigt, sondern eine Korrektion wegen der Verzerrung des Bündels angebracht. Die wirkliche Elektronengeschwindigkeit wurde folgenderweise

* R. B. Brode, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 397, 1925.

bestimmt. In einem gegebenen Beschleunigungsfeld V_1 wurde das Gegenfeld V_2 verändert; derjenige Wert V_2, bei welchem zuerst der negative Strom auf der Anode entstand, ist dann die wirkliche Elektronengeschwindigkeit.

Jeder Punkt auf der Kurve wurde nach der Formel (4) berechnet, wobei als Stärke des Stroms i_a der Wert des wagerechten Teils der Kurve $A - B$ angesehen wurde. In Fig. 8 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen dargestellt. Hier sehen wir auf der Abszissenachse die richtige Elektronengeschwindigkeit in Volt und auf der Ordinatenachse die Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art S_2; die Punkte ○ sind bei schwachem, die mit Δ bezeichneten bei starkem Emissionsstrom aufgenommen worden.

Die Kurve zeigt uns, daß die Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art zuerst mit wachsender Elektronengeschwindigkeit ansteigt, bei 2,8 Volt ein Maximum erreicht, um nachher wieder zu fallen.

Wenn man diese Kurve mit derjenigen vergleicht, welche die Wahrscheinlichkeit der Stöße erster Art für die Übergänge $1\,^1S \rightarrow 2\,^3P_1$, die von Leipunsky und Pawleff* gefunden ist (sie ist in derselben Figur dargestellt, indem auf der Abszissenachse der Überschuß der Elektronenenergie über der Energie der Erregung, also:

$$\Delta V = V - 4{,}9$$

aufgetragen ist), so sehen wir, daß die Maxima der Kurven etwa übereinstimmen.

Ein kleiner Unterschied besteht darin, daß in der Kurve der Stöße zweiter Art das Maximum (2,8 Volt) im Verhältnis gegen das der Kurve der Stöße erster Art (3 Volt) um 0,2 Volt verschoben ist. Dasselbe konnte man aber auch nach der Formel (1) erwarten und auch aus dem Grunde, daß die Kurve S_1 dem Übergang $1\,^1S \rightarrow 2\,^3P_1$ und unsere Kurve dem Übergang $2\,^3P_0 - 1\,^1S$ entspricht.

Das Maximum der Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art beträgt, wie man aus der Kurve ersehen kann, 0,7%, ist also etwas größer als die Wahrscheinlichkeit der Stöße erster Art, was auch aus der Theorie von Klein und Rosseland folgt. Die Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art wurde bis zur Verminderung der Elektronengeschwindigkeit von 2 Volt verfolgt; weiterzukommen, gelang uns nicht, weil wir in unserem Gerät nicht die Verzerrung des Elektronenbündels vermindern konnten. Was aber die steigenden Geschwindigkeiten anbetrifft, so wurden sie bis zum

* A. I. Leipunsky und W. J. Pawloff, Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. **59**, 1927.

Auftreten kritischer Potentiale untersucht; weiter konnten wir sie nach unserer Methode nicht verfolgen, weil dabei ein sekundärer Photostrom von der Anode entstand und wir durch das Einschalten des Glühstromes nicht eine Verminderung, sondern eine Vergrößerung des Photostroms erzielten.

6. Zusammenfassung. 1. Es wurden Stöße zweiter Art zwischen den Elektronen und Quecksilberatomen, im metastabilen Zustande $2\,^3P_0$ festgestellt.

2. Es wurde die Abhängigkeit der Stöße zweiter Art von der Elektronengeschwindigkeit für den Fall des Übergangs der Quecksilberatome aus dem Zustand $2\,^3P_0$ in den Zustand $1\,^1S$ untersucht. Die Wahrscheinlichkeit steigt mit der Elektronengeschwindigkeit, erreicht bei 2,8 Volt ein Maximum und nimmt dann allmählich ab.

3. Der absolute Wert der maximalen Wahrscheinlichkeiten der Stöße zweiter Art ist 0,7%.

Charkow, Ukrainisches Physikalisch-Technisches Institut, Januar 1930.

Über die Ramanspektren einiger Isomere.

Von **H. Młodzianowska** in Warschau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1930.)

Es wurde das Ramanspektrum dreier Isomerenverbindungen untersucht. Es wurde festgestellt, daß diese Spektren für jeden Isomerentypus verschieden sind, trotzdem es immer einige, allen drei Abarten para, meta und ortho, und andere nur zwei Abarten gemeinsame Linien gibt. Daraus folgt, daß die Lage der Atomgruppen im Molekül einen Einfluß auf die Eigenschwingungen der Gruppen ausübt.

Einleitung. Die Untersuchungen von W. Czapska* sowie A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch** über die Ramanspektren von Para-, Meta- und Orthoxylol haben gezeigt, daß die Änderung der Lage der Atomgruppen im Xylolmolekül einen Einfluß auf die Eigenschwingungen des Moleküls ausübt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war diese Ergebnisse auf andere isomere Verbindungen auszudehnen und weiter zu prüfen, ob dieselbe Eigenschaft auch Ramanspektren solcher Isomere zeigen, in denen nicht zwei gleiche Gruppen (wie im Xylol zwei CH_3-Gruppen), sondern verschiedene Gruppen ihre Lage verändern. Zu diesem Zwecke wurden Ramanspektren verschiedener Isomere untersucht. Gewählt wurden durchsichtige, schwach gefärbte Substanzen, die sich außerdem nicht zu schnell unter dem Einfluß des Lichtes zersetzten. Von den obige Bedingungen erfüllenden Substanzen waren mir zugänglich:

1. Die Dichlorbenzole; die Meta- und Orthoverbindungen sind Flüssigkeiten, Paradichlorbenzol dagegen ist bei Zimmertemperatur fest (Schmelzpunkt 53° C).

2. Die Nitrotoluole; die Substanzen sind gelblich gefärbt, wobei Paranitrotoluol bei Zimmertemperatur sich im festen Zustand befindet (Schmelzpunkt 54° C).

3. Die Toluidine; Paratoluidin ist ebenfalls ein fester Körper (Schmelzpunkt 45° C).

Die Versuchsanordnung. Die zur Erhaltung der Ramanspektren angewandte Versuchsanordnung war mit der in der zitierten Arbeit von W. Czapska beschriebenen identisch. Das aus Siborglas verfertigte Gefäß mit der zu untersuchenden Substanz hatte zwei planparallele Fenster

---

* W. Czapska, C. R. Soc. Pol. Phys. **4**, 193, 1929.

** A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Die Naturwissensch. **17**, 366, 1929.

und war entsprechend geschwärzt, was die Einstellung sehr erleichterte. Das Gefäß hatte weiter doppelte Wände, wodurch die zu untersuchende Substanz mittels ständig durchfließenden Wassers auf beliebiger Temperatur gehalten werden konnte.

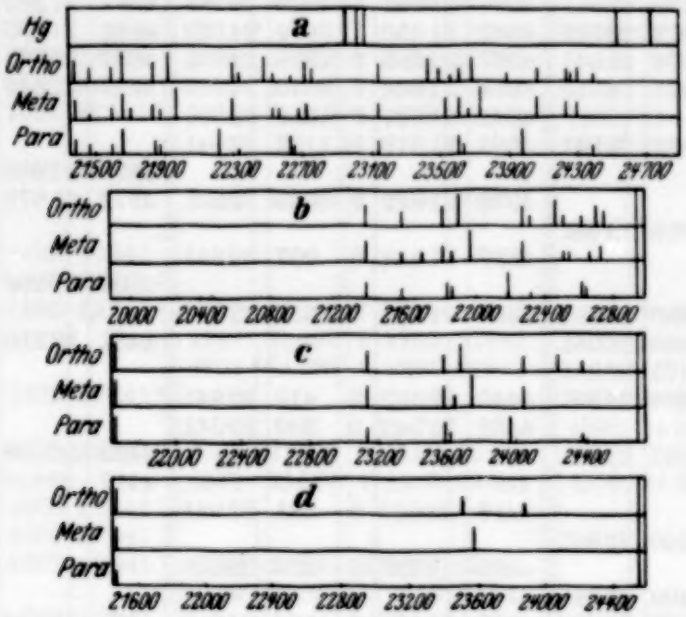


Fig. 1. Die Dichlorbenzole.

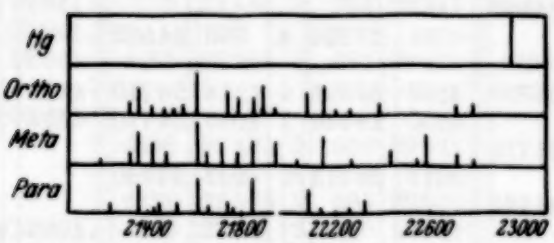


Fig. 2. Die Nitrotoluole.

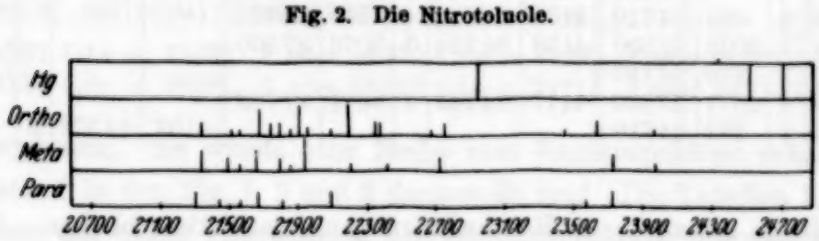


Fig. 3. Die Toluidine.

Die Belichtungszeiten schwankten zwischen 12 und 24 Stunden bei Anwendung eines Spektrographen, dessen Dispersion ungefähr 14 Å/mm im untersuchten Bereich betrug.

Während der so langen Belichtung wurden die Dichlorbenzole trotz fortwährender Wasserkühlung gelb und trüb, daher gaben sie viel zerstreutes Licht und die Spektren wiesen einen so starken kontinuierlichen Hintergrund

Tabelle 1.

o-Dichlorbenzol					m-Dichlorbenzol					p-Dichlorbenzol				
λ_{Ra}	ν_{Ra}	J	$\Delta\nu$	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	J	$\Delta\nu$	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	J	$\Delta\nu$	ν_{Hg}
4681	21362	4	1579	22941	4681	21362	4	1579	22941	4681	21362	3	1579	22941
4662	21450	3	3072	24522	4662	21450	1	3072	24522	4662	21450	2	3072	24522
4637	21565	3	1376	22941	4637	21565	2	1376	22941	4637	21565	2	1376	22941
4620	21645	6	3065	24710	4621	21640	5	3070	24710	4621	21640	5	3070	24710
					4611	21687	2	1254	22941					
4583	21819	4	1122	22941	4583	21819	3	1122	22941					
										4579	21838	3	1103	22941
					4572	21872	2	1069	22941	4572	21872	2	1069	22941
4565	21905	6	1036	22941										
					4557	21944	6	997	22941					
										4504	22200	5	741	22941
4488	22281	4	660	22941	4488	22282	4	659	22941					
4481	22316	2	625	22941						4482	22316	1	625	22941
4451	22466	5	475	22941										
4441	22517	2	424	22941	4440	22522	2	419	22941					
					4436	22542	2	399	22941					
4421	22619	2	322	22941						4423	22609	4	332	22941
										4417	22640	2	301	22941
					4413	22660	2	281	22941					
4405	22701	4	240	22941										
					4400	22727	3	214	22941					
4397	22742	3	200	22941										
4323	23132	4	1578	24710	4323	23132	3	1578	24710	4323	23132	3	1578	24710
4268	23431	5	480	22941										
4258	23485	3	1037	24522										
					4251	23524	4	998	24522					
4246	23551	2	?	?										
4239	23590	3	1120	24710	4238	23596	4	1114	24710	4237	23601	4	1109	24710
					4230	23640	2	1070	24710	4231	23637	2	1073	24710
4225	23668	5	1042	24710										
					4217	23713	6	997	24710					
4191	23860	2	662	24522										
										4173	23964	5	746	24710
4157	24055	3	655	24710	4158	24050	4	660	24710					
4128	24224	3	3076	27300	4128	24224	3	3076	27300					
4125	24240	2	470	24710										
4117	24289	3	3071	27360	4117	24289	3	3071	27360					
4102	24378	2	332	24710						4102	24378	2	332	24710

auf, daß die schwächeren Ramanlinien ganz unsichtbar blieben. Um das ultraviolette Licht von der bestrahlten Substanz fernzuhalten, wurde zwischen der Lampe und dem Gefäß eine 5 bis 9 mm dicke Glasplatte angebracht. Gegen die Farbenänderung und das Trübwerden der Substanzen wurde die Destillation angewandt, wodurch das Destillat wieder rein und farblos wurde. Andere Schwierigkeiten boten die drei, bei Zimmertemperatur festen, Paraverbindungen; in diesem Falle wurde eine passende Erwärmungseinrichtung angewandt.

Tabelle 2.

o-Nitrotoluol					m-Nitrotoluol					p-Nitrotoluol				
λ_R	ν_R	I	$\Delta\nu$	ν_{Hg}	λ_R	ν_R	I	$\Delta\nu$	ν_{Hg}	λ_R	ν_R	I	$\Delta\nu$	ν_{Hg}
					4718	21196	1	1745	22941					
										4708	21240	5	1701	22941
4691	21317	2	1624	22941	4691	21317	2	1624	22941					
4682	21358	5	1583	22941	4682	21358	6	1583	22941	4682	21358	5	1583	22941
4669	21417	2	1524	22941 [1]	4670	21413	4	1528	22941 [3]	4669	21417	2	1524	22941 [1]
										4665	21436	2	1505	22941
4661	21454	1	1487	22941										
					4656	21477	2	1464	22941					
										4646	21523	2	1418	22941
4647	21519	1	1422	22941										
4640	21551	2	1390	22941 [5]										
4628	21608	8	1333	22941 [2]	4627	21612	7	1329	22941 [4]	4628	21608	6	1333	22941 [2]
					4617	21659	2	1282	22941	4618	21654	1	1287	22941
					4604	21720	4	1221	22941					
4600	21739	4	1202	22941 [6]						4600	21739	3	1202	22941 [6]
										4596	21758	1	1183	22941
4590	21786	3	1155	22941	4591	21781	2	1160	22941					
					4579	21838	4	1103	22941	4579	21838	6	1103	22941
4576	21853	3	1088	22941										
4568	21891	5	1050	22941										
4559	21934	1	1007	22941	4559	21934	4	1007	22941					
					4539	22031	1	910	22941					
4529	22079	4	862	22941						4529	22079	4	862	22941
										4519	22130	1	811	22941
4515	22148	5	793	22941	4515	22148	5	793	22941					
4505	22197	1	744	22941										
4492	22261	1	680	22941	4493	22261	1	680	22941	4494	22258	1	683	22941
										4481	22308	2	633	22941
4468	22381	2	560	22941										
					4458	22431	3	510	22941					
					4437	22537	1	404	22941					
					4429	22578	5	363	22941					
4404	22706	2	235	22941	4403	22711	2	230	22941					
4389	22784	2	157	22941	4390	22779	1	162	22941					

[1] oder 24522 ($\Delta\nu = 3105$). [2] oder 24710 ($\Delta\nu = 3102$). [3] oder 24522 ($\Delta\nu = 3109$).
[4] oder 24710 ($\Delta\nu = 3098$). [5] oder 24522 ($\Delta\nu = 2971$). [6] oder 24710 ($\Delta\nu = 2971$).

Ergebnisse. Es wurde eine Reihe von Ramanspektren erhalten, die schematisch in den Fig. 1, 2 und 3 dargestellt sind. Die Tabellen 1, 2 und 3 enthalten die durch Ausmessung der Photographien gewonnenen Zahlenwerte.

Die schematischen Spektren sind in der Skale der Wellenzahlen (cm^{-1}) gezeichnet; die Länge der Linien entspricht der abgeschätzten Intensität.

Fig. 1a stellt das System aller drei vollständigen Ramanspektren der Dichlorbenzole dar. Fig. 1b und entsprechend 1c und 1d geben die von den Hg-Linien 22941, 24710 und 24522 cm^{-1} erregten Teilspektren wieder. Es geht daraus deutlich hervor, daß die durch starke Hg-Linien

Tabelle 3.

o-Toluidin					m-Toluidin					p-Toluidin				
λ_{Ra}	ν_{Ra}	J	$\Delta\nu$	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	J	$\Delta\nu$	ν_{Hg}	λ_{Ra}	ν_{Ra}	J	$\Delta\nu$	ν_{Hg}
										4691	21316	2	1625	22941
4686	21341	3	1600	22941	4687	21336	3	1605	22941					
										4667	21427	1	1514	22941
					4653	21491	2	1450	22941					
4649	21510	1	1431	22941										
4638	21560	1	1381	22941	4637	21565	1	1376	22941	4638	21560	1	1381	22941
					4617	21659	3	1282	22941					
4615	21668	4	1273	22941						4614	21673	2	1268	22941
4600	21740	2	1201	22941										
4590	21787	2	1154	22941	4591	21783	2	1158	22941					
										4586	21805	1	1136	22941
4576	21854	1	1087	22941	4575	21859	1	1082	22941					
4565	21905	4	1036	22941										
					4557	21944	5	997	22941					
4555	21954	1	987	22941										
4527	22089	1	852	22941						4526	22094	2	847	22941
4506	22193	5	748	22941	4505	22199	4	742	22941					
4474	22351	2	590	22941										
4460	22422	2	519	22941										
					4463	22406	1	535	22941					
4410	22676	1	465	22941										
					4402	22716	1	225	22941					
4397	22744	2	197	22941										
4267	23436	1	1274	24710										
										4245	23557	1	1153	24710
4223	23679	2	1031	24710										
					4217	23713	2	997	24710	4217	23713	2	997	24710
4173	23964	1	746	24710	4172	23970	1	740	24710					

erregten Ramanlinien größere Intensität aufweisen als diejenigen, die dieselbe Wellenzahldifferenz haben und durch schwächere Hg-Linien erregt sind.

Da die Nitrotoluole gelblich sind, also den blauen Teil des Spektrums absorbieren, haben wir in der Fig. 2 keine Ramanlinien, deren Wellenzahlen größer als 22941 cm^{-1} sind. Die Zuordnung ist deshalb hier etwas weniger gesichert als für die anderen untersuchten Substanzen.

Aus der Analyse der erhaltenen Ramanspektren geht hervor, daß alle Linien in drei Klassen zusammengefaßt werden können:

a) Linien, die in allen drei Ortho-, Meta- und Paraverbindungen auftreten. In den Tabellen 1, 2, 3 sind sie in einer Horizontalreihe angegeben.

b) Linien, die gleichzeitig nur in zwei Abarten auftreten, also in Ortho und Meta, Meta und Para, Para und Ortho.

c) Linien, die nur in einer der drei Abarten auftreten.

Das Auftreten der Ramanlinien der Klasse a) ist durch die Existenz solcher ultraroten Frequenzen bedingt, worauf die Lage der Atomgruppen im Molekül entweder keinen oder einen so kleinen Einfluß ausübt, daß bei der angewandten Dispersion die dadurch in der Linienlage bedingten Unterschiede innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die Klasse b) der Linien muß von solcher Atomgruppenkonfiguration abhängen, die sich nur in zwei Molekülgruppen derselben Verbindung wiederholen kann. Die Linien der Klasse c) sind durch solche ultraroten Frequenzen bedingt, die in hohem Grade von der Atomgruppenanordnung abhängen. Es scheint, daß manche Linien der Klasse c) auch in den anderen Abarten auftreten, nur beim Übergang von einem Isomerentypus zum anderen eine Verschiebung erleiden. Z. B. treten in den Dichlorbenzolen einige Linien derselben Intensität auf, nur immer weniger gegen die Hg-Linie 22941 cm^{-1} beim Übergang von der Ortho- zu Meta- und Paraverbindung verschoben. Ebenso scheinen auch bei den durch die Hg-Linie 24710 cm^{-1} erregten Ramanlinien dieselben Verschiebungen aufzutreten.

In der Tabelle 4 sind die Wellenzahlen dieser Linien samt den ihnen entsprechenden $\Delta\nu$-Werten zusammengestellt.

Tabelle 4.

o-Dichlorbenzol			m-Dichlorbenzol			p-Dichlorbenzol		
ν_{Ra}	$\Delta\nu$	I	ν_{Ra}	$\Delta\nu$	I	ν_{Ra}	$\Delta\nu$	I
21905	1036	6						
			21944	997	6			
						22202	739	5
23668	1042	5						
			23713	997	6			
						23963	747	5

Das Auftreten dieser, auch bei Toluidinen nachweisbaren Verschiebungen ist jedoch nicht ganz gesichert und könnte erst auf Grund eines größeren Tatsachenmaterials endgültig festgestellt werden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. S. Pieńkowski meinen herzlichsten Dank für die wertvollen Ratschläge und das Interesse an dieser Arbeit aussprechen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Versuchsergebnisse über die Zerstreuung des Lichtes im Bereiche kleiner Winkel.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1930.)

Es wird hier die Abhängigkeit zwischen Intensität und Ablenkungswinkel bei der Zerstreuung des Lichtes in Glas, Wasser und Alkohol—Wasser experimentell untersucht. Es ergibt sich, daß bei kleineren Ablenkungswinkeln die Intensität des zerstreuten Lichtes dem Zerstreuungswinkel umgekehrt proportional ist. Das steht im Einklang mit früheren theoretischen Ergebnissen des Verfassers.

In der letzten Zeit haben I. Plotnikow und L. Splait* die Lichtzerstreuung bei kleinen Winkeln qualitativ studiert. Dabei ergab sich, daß bei der Verkleinerung des Winkels die Intensität rasch ansteigt. Einen ähnlichen Effekt habe ich auf Grund gewisser theoretischer Betrachtungen seit einiger Zeit berechnet**. Um meine Formeln experimentell zu prüfen, genügen aber die Ergebnisse von Plotnikow und Splait nicht; es müssen zu diesem Zweck quantitative Messungen vorgenommen werden. Solche Messungen konnten ohne besondere Schwierigkeiten ausgeführt werden. Da die dabei gebrauchte Apparatur etwas anders gestaltet ist als bei Plotnikow und Splait, wird hier eine eingehendere Beschreibung dieser Apparatur gegeben. Das Licht einer Bogenlampe L (Fig. 1) wird auf ein Lochdiaphragma D mit Hilfe des Kondensors K konzentriert. Die Abbildung dieses Loches auf einem photographischen Film P geschieht durch ein Objektiv O. In der unmittelbaren Nähe dieses Objektivs ist ein Gefäß G aufgestellt, dessen Seitenöffnungen mit planparallelen Glasplatten verschlossen sind. Das Licht, welches durch die Apparatur und die im Gefäß befindliche zu untersuchende Flüssigkeit gestreut wird, erzeugt auf dem photographischen Film einen Lichthof. Um die Zerstreuung des Lichtes durch den Film selbst zu eliminieren, wird der nichtabgelenkte Lichtkegel durch eine kleine Blende B unmittelbar vor dem Film abgeschirmt. Falls man nur kleine Ablenkungswinkel in Betracht zieht, kann man zulassen, daß die Entfernungen vom Bildzentrum auf dem Film dem Ab-

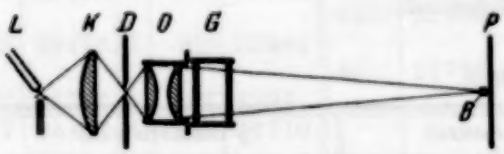


Fig. 1.

* I. Plotnikow und L. Splait, Phys. ZS. **31**, 369, 1930.
** G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **60**, 850, 1930.

lenkungswinkel proportional sind. Von geometrischen Betrachtungen ausgehend, ist es auch nicht schwer, den Absolutwert für diese Winkel zu bestimmen. Die Theorie, welche in meiner genannten Arbeit entwickelt ist, erlaubt für die Lichtzerstreuung in einem feindispersen oder molekularen Medium folgende Formel zu schreiben:

$$J_\Theta = \frac{C_1 (1 + \cos^2 \Theta)}{\sin \frac{\Theta}{2}}; \tag{1}$$

hier ist J_Θ die Intensität des gestreuten Lichtes, Θ der Ablenkungswinkel und C_1 eine Konstante. Für kleine Ablenkungswinkel kann geschrieben werden:

$$J_\Theta = \frac{C}{\Theta}, \tag{2}$$

wobei $C = 4\,C_1$ ist und Θ im absoluten Maß gemessen ist. Bezeichnet man den Abstand von der Bildmitte mit R, so ergibt sich annähernd:

$$J_\Theta = \frac{K}{R}, \tag{3}$$

wo K eine entsprechende Konstante bedeutet. Es kann somit die Abhängigkeit zwischen Intensität und Entfernung vom Zentrum in dem beschriebenen Lichthofe durch eine Hyperbel ausgedrückt werden.

Zahlreiche Aufnahmen, welche in genannter Weise erhalten waren, wurden ausphotometriert, wofür ich Fräulein E. A. Gordon bestens danke. Auf Grund dieser Photometrierungen konnte auch J_Θ als Funktion von R bestimmt werden. In allen Fällen ergaben sich auf einer graphischen Darstellung hyperbelähnliche Kurven. Es wurde die Zerstreuung des Lichtes in der Apparatur selbst, in destilliertem Wasser und in Wasser mit geringem Zusatz von Alkohol untersucht. Überall war die Gesetzmäßigkeit dieselbe. Fig. 2 gibt eine typische Kurve für den letzten Fall. In Fig. 3 ist der entsprechende Lichthof wiedergegeben, wobei die auf einem Draht befestigte Zentralblende gut zu sehen ist. Alles Gesagte zeigt, daß man hier eine ganz befriedigende Bestätigung der vorgeführten Formeln hat. Jedenfalls ist es nicht möglich, dem Lichthof einen bestimmten Winkeldurchmesser zuzuschreiben, wie es Plotnikow und Splait tun.

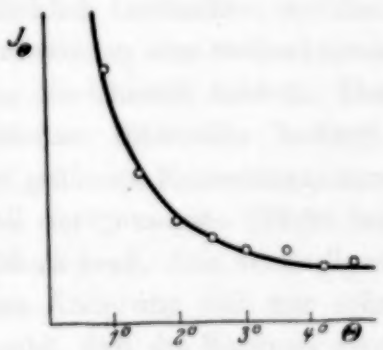


Fig. 2.

Zum Schluß sei bemerkt, daß im Falle besonderer Struktur des zerstreuenden Objektes die Intensität mit dem Azimutwinkel stark variieren kann. So ist in Fig. 4 ein Effekt gegeben, welcher beim Durchgang von

Fig. 3.

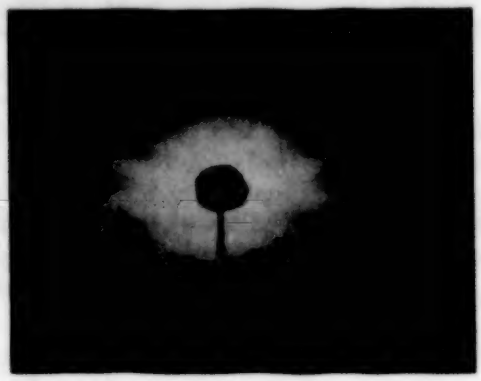


Fig. 4.

Licht durch eine Celluloidplatte (wahrscheinlich mit kaum sichtbaren orientierten Strichen auf den Oberflächen) entsteht. Ähnliches kann auch öfters bei Photographien hellerer Sterne beobachtet werden.

Moskau, Elektrotechnisches Staatsinstitut, Röntgentechnische Abteilung, Mai 1930.

Ergänzung zur Arbeit: „Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration“*.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1930.)

Es wird hier gezeigt, daß bei der Verkleinerung der Konzentration radioaktiver Stoffe die Abweichungen von den theoretischen Wahrscheinlichkeitsgesetzen des Zerfalls dieser Stoffe sich vergrößern.

In der Abhandlung, welche im Titel genannt ist, wurden einige Beobachtungen über die Verteilung der Zeitabstände bei Szintillationen mitgeteilt, die auf einem Zinksulfidschirm beobachtet werden können, falls dem Zinksulfid eine geringe Menge radioaktiver Stoffe beigemischt ist. Dabei konnten gewisse Abweichungen von den Wahrscheinlichkeitsgesetzen des radioaktiven Zerfalls festgestellt werden. Wie bekannt, muß nämlich im Falle eines spontanen Zerfalls die folgende Formel bestehen:

$$\lg N = \lg N_0 - m t \lg e.$$

Hier ist N_0 die gesamte Zahl der beobachteten Zeitabstände zwischen den Szintillationen, N die Zahl derjenigen Zeitabstände, welche größer als t sind, m eine Konstante und $e = 2{,}718\ldots$

Mit einer gewissen Näherung kann die genannte lineare Beziehung zwischen $\lg N$ und t für größere Werte von t wirklich beobachtet werden. Doch ist immer im Falle sehr kleiner Konzentrationen des radioaktiven Stoffes der Versuchswert von N_0 größer, als es die Theorie fordert. Das ist durch die relativ sehr bedeutende Zahl kleiner Intervalle bedingt.

Wie bekannt, kann aber etwas Ähnliches bei größeren Konzentrationen nicht beobachtet werden. Es folgt daraus, daß der genannte Effekt bei der Verkleinerung der Konzentration sich vergrößern muß. Aus vorläufigen Messungen konnte festgestellt werden, daß diese Änderung sich nur sehr allmählich vollzieht. Zieht man jetzt in Betracht, daß die Zählung sehr seltener Szintillationen schwer und unzuverlässig ist, so ist ersichtlich, daß hier bedeutende Schwierigkeiten überwunden werden müssen. Trotzdem ist es möglich, die Konzentrationsgrenze von etwa 10^{-12} g Ra-Äquivalent auf 1 mm², bei welcher die früheren Messungen ausgeführt waren, beträchtlich zu unterschreiten.

---

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **58**, 706, 1929.

In einer Arbeit, die an anderer Stelle veröffentlicht ist*, mußte der Nulleffekt eines ganz schwach durch radioaktive Stoffe längerer Lebensdauer infizierten Zinksulfidschirmes bestimmt werden.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse können sehr bequem zur Untersuchung der hier gestellten Frage dienen. Was die Apparatur betrifft, so war die dabei gebrauchte Anordnung sehr ähnlich der schon beschriebenen**. Nur die Optik war anders gestaltet, wodurch es möglich geworden war, die Zählung auf einer Oberfläche von 250 mm² auszuführen. In der folgenden Tabelle 1 sind die Werte von lg N für diese und früher veröffentlichte Messungen als Funktion von t gegeben. Es muß betont werden,

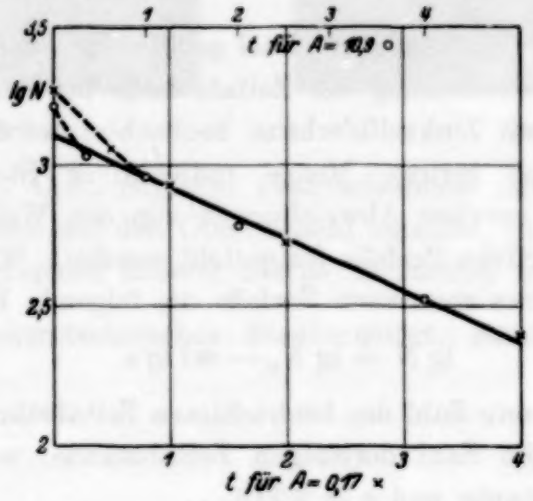


Fig. 1.

daß t in willkürlichen Einheiten gemessen ist, die außerdem für beide Konzentrationen verschieden sind. A bedeutet ein Maß für die Konzentration und gibt die Zahl der Szintillationen auf 1 cm² in der Sekunde.

Tabelle 1.

t =	0	0,33	0,5	1	2	4	6	8	
lg N =	3,212	3,037	—	2,968	2,784	2,529	—	2,042	A = 10,9
lg N =	3,276	—	3,069	2,936	2,725	2,393	2,080	—	A = 0,17

In Fig. 1 sind die entsprechenden Punkte und theoretischen Geraden zusammengestellt. Dabei sind die Maßstäbe für t so gewählt, daß die Punkte beider Meßreihen sich einer und derselben Linie anschmiegen. Schon aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß der Effekt der Abweichung im Falle einer kleineren

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **63**, 561, 1930.
** ZS. f. Phys., l. c.

Konzentration größer ist. Drückt man die Abweichungen ΔN_0 relativ zum theoretischen Wert von N_0 aus, so ergibt sich folgendes:

Tabelle 2.

ΔN_0	A
0,327	10,9
0,534	0,17

Diese Werte von ΔN_0 übersteigen den mittleren Beobachtungsfehler um etwa eine Größenordnung. Es ist auch äußerst unwahrscheinlich, daß ein systematischer Fehler solcher Art entstehen könnte, welcher durch psychologische Ursachen hervorgerufen werden sollte. Es ist zu erwarten, daß die Zahl der kleinen Intervalle eher zu klein als zu groß ist.

Hier muß auch betont werden, daß die in beiden Fällen angewendete Vergrößerung des Mikroskops den Wert 13 nicht überstieg. Es ist somit kaum zulässig, diesen Effekt durch Doppelszintillationen von einem α-Teilchen zu erklären*. Allerdings können aber Zwischenprodukte des Zerfalls von sehr kurzer Lebensdauer hier eine Rolle spielen. Es ist aber fraglich, inwieweit die auf einer Fläche von mehr als 1 mm² auftretenden Szintillationsgruppen dadurch erklärt werden können.

Jedenfalls zeigen die vorliegenden Zahlen, daß der beschriebene Effekt bei der Verkleinerung der Konzentration wächst, was mit den Vermutungen in meiner zitierten Arbeit im Einklang ist.

Schließlich muß hier noch die für diese Frage wichtige Arbeit von N. Feather** erwähnt werden. In dieser Arbeit werden die von mir erhaltenen Ergebnisse an einem Poloniumpräparat etwas größerer Konzentration als bei mir geprüft. Dabei wird ein negatives Ergebnis erhalten. Doch können aus der Arbeit von N. Feather keine endgültigen Schlüsse gezogen werden, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die Szintillationen, die gleichzeitig von mir beobachtet wurden, hatten oft eine Entfernung im Gesichtsfelde, die einigen Millimetern entspricht. Da aber bei der Untersuchung von Feather der Durchmesser des Beobachtungsfeldes nur etwa 1 mm war, konnte der genannte Effekt sehr geschwächt sein.

2. Das Poloniumpräparat, welches einige Monate vor den Versuchen hergestellt war, hatte eine relativ große Konzentration, welche nur vor

* H. Herszfinkel und L. Wertenstein, Journ. de phys. et le Radium **1**, 146, 1920.

** N. Feather, Phys. Rev. **35**, 705, 1930.

der Beobachtung verkleinert wurde. Somit ist es wenig wahrscheinlich, daß die Verhältnisse hier sich so gestalten könnten, wie bei meinem etwa 20 Jahre alten Präparat viel kleinerer Konzentration. Natürlich ist es überhaupt noch eine Frage, inwieweit ein Element wie P_0 einen ähnlichen Effekt geben kann.

3. Die Zählung der Szintillationen wurde in Zeitabschnitten relativ kurzer Dauer ausgeführt (jedesmal wurden etwa 30 Szintillationen gezählt). Das mußte zur Verkleinerung der relativen Zahl größerer Intervalle zwischen Szintillationen führen. Eine einfache Rechnung zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Intervall t während einer Beobachtungszeit T zu registrieren, proportional

$$1 - \frac{t}{T}$$

sein muß. Daraus ergibt sich folgende Beziehung zwischen der wahren Zahl N der Intervalle und den beobachteten N_{exp}:

$$N = \int_t^\infty \frac{d\,N_{\text{exp}}}{dt} \cdot \frac{T}{T-t} \cdot dt.$$

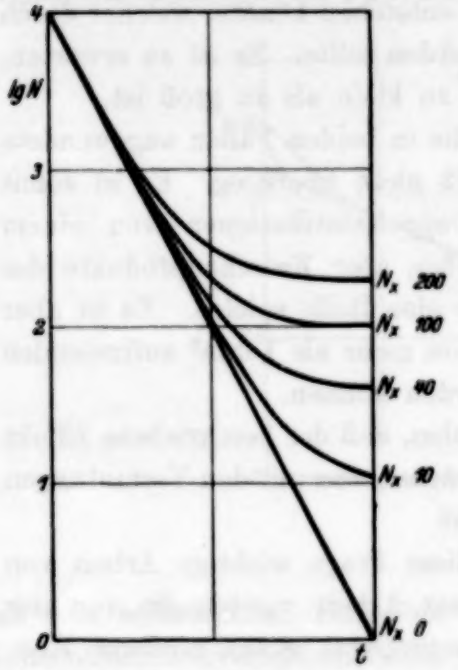


Fig. 2.

Diese Formel zeigt, daß ohne gewisse Voraussetzungen über die Art der Funktion

$$\frac{d\,N_{\text{exp}}}{dt} = f(t)$$

überhaupt keine Lösung der Frage erhalten werden kann. Jedenfalls muß man, wenn man auch experimentell eine Gerade erhält, eine gewisse Krümmung dieser Linie erwarten. Je kleiner T ist, um so bedeutender muß dieser Effekt sein.

Es kann somit behauptet werden, daß eine gewisse Zahl großer Intervalle immer bei der Beobachtung unberücksichtigt bleibt. Diese Zahl ist *a priori* unbekannt. Nimmt man an, daß das Experiment eine exakte Gerade ergibt und daß die unberücksichtigte Zahl N_x großer Zeitabstände gleich 20, 40, 100 und 200 ist, so kann eine Kurvenschaar konstruiert werden, welche den Zusammenhang zwischen

$$\lg N = \lg (N_{\text{exp}} + N_x)$$

und t darstellt. Diese Kurven sind in Fig. 2 wiedergegeben.

Außerdem muß man vom physiologischen und psychologischen Standpunkt ausgehend unbedingt erwarten, daß der Beobachter eher schnell aufeinanderfolgende bzw. gleichzeitige Szintillationen ausläßt, als solche, die durch größere Zeitabstände getrennt sind. Das muß also zu einer gewissen Ausgleichung der Zeitabstände führen und eine Krümmung der entsprechenden Linie in entgegengesetzter Richtung hervorrufen. Wenn trotzdem etwas Ähnliches nicht beobachtet wird, so müssen Ursachen vorhanden sein, welche diese Krümmung kompensieren. Somit kann keineswegs das Auftreten einer experimentellen Geraden im betrachteten Falle die Anwendbarkeit einfacher Wahrscheinlichkeitsgesetze beweisen.

Das alles zeigt noch einmal, wie kompliziert die Verhältnisse hier sind. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei derartigen Beobachtungen auch ganz besondere Fehlerursachen existieren können. So kann z. B. die Aufmerksamkeit des Beobachters oder die Empfindlichkeit des Auges gewissen zeitlichen Schwankungen relativ kurzer Dauer unterworfen sein. Es ist nicht schwer, dadurch eine gewisse Krümmung der Kurve zu erklären. Doch ist es kaum möglich, daß auf diese Weise ein solcher außerordentlicher Effekt entsteht. Es kann auch die Abbildung einer Szintillation im Auge zu Nachbildern führen, welche unter Umständen als selbständige Szintillationen registriert werden können. Es wäre aber dann sehr seltsam, warum derartige Erscheinungen noch niemals bemerkt wurden. Jedenfalls scheint es mir bisweilen unmöglich zu sein, eine Fehlerquelle zu finden, welche die Abweichungen vom Wahrscheinlichkeitsgesetz in allen beschriebenen Fällen zwanglos erklären könnte.

Als diese Arbeit beendet war, wurde mir die Veröffentlichung von H. Herszfinkel und H. Dobrowolska* bekannt. Leider ist es jedoch nicht möglich, etwas über die Experimente dieser Forscher zu sagen, da die Konzentration der von ihnen benutzten Präparate nicht angegeben ist. Was aber die Versuche anbetrifft, ein entsprechendes Präparat durch γ-Strahlen zu aktivieren, so muß man stärkere Strahlung vermeiden, damit der Effekt genügend lange** dauern kann, um beobachtet zu werden. Die besten Ergebnisse erhielt ich bei Anwendung einer etwa 10^{-2} mg Ra-Äquivalent enthaltenden γ-Strahler als Strahlungsquelle.

Es sei noch hinzugefügt, daß ich während der letzten Zeit den Effekt der Aktivierung*** einigen Personen demonstriert habe. Dabei ergab

* ZS. f. Phys. **62**, 432, 1930.

** Das zu aktivierende Präparat muß auch sehr lange Zeit vor der Beobachtung vor jeder kurzwelligen Strahlung geschützt sein. Aber auch bei dieser Maßnahme kann in gewissen Fällen kein bestimmter Effekt erhalten werden.

*** Vgl. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **59**, 427, 1930.

sich, daß nur geübtere Szintillationszähler etwas Bestimmtes erhalten konnten. Die Ergebnisse von drei Beobachtern a, b und c sind in Tabelle 3 zusammengestellt. A kann hier als ein Maß der Genauigkeit der Zählung betrachtet werden. Da die Beobachtungen an derselben Apparatur und demselben Präparat ausgeführt waren, so müßten alle Beobachter denselben Wert von A erhalten. Ist es aber nicht so, so muß zugegeben werden, daß nicht alle Szintillationen registriert wurden. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß b und besonders c wahrscheinlich eine sehr große Zahl der Szintillationen ausließen. Deshalb gelang es mir nicht, diese Erscheinung für einen weiteren Kreis von Personen beobachtbar zu machen.

Tabelle 3.

Beobachter	Gesamte Zahl der Szintillationen, welche vor diesem Versuch gezählt wurden *	A	Vergrößerung von A nach der γ-Bestrahlung in bezug auf den Nullwert
a	Etwa 80000	8	33 %
b	„ 1500	5,4	Von 50 bis 12 %
c	Hat früher nicht beobachtet	2,2	Kein bestimmter Effekt

Moskau 33, Röntgentechnische Abteilung des Elektrotechnischen Staatsinstituts, Mai 1930.

* Bei dem Versuche wurden von jedem Beobachter etwa 500 Szintillationen gezählt.

Zur Berechnung der Plastizitätsgrenze vielkristalliner Haufwerke aus der v. Misesschen Plastizitätsbedingung für Einkristalle.

Von **Joh. Dejmek** in Brünn.

(Eingegangen am 5. August 1930.)

Übergang von der v. Misesschen Plastizitätsbedingung für Einkristalle zur Plastizitätsbedingung vielkristalliner Haufwerke. Berechnung der Plastizitätsgrenze vielkristalliner Haufwerke. Berechnung der Plastizitätsgrenze des polykristallinen Zn auf Grund der Versuche von Rosbaud und Schmid.

1. Plastizitätsbedingung vielkristalliner Haufwerke. Vor etwa 2 Jahren hat v. Mises* eine umfassende kontinuitätsmechanische Untersuchung über die plastische Formänderung von Kristallen veröffentlicht, die unter anderem eine Aufstellung, Begründung und Diskussion einer Plastizitätsbedingung für Einkristalle bringt. Diese wird danach durch eine konstant zu setzende quadratische Funktion F der sechs Komponenten des (symmetrischen) Spannungstensors τ_{ik} geliefert, die den beiden Forderungen genügt:

1. Die Funktionswerte bleiben ungeändert, wenn man dem Spannungszustand eine allseits gleiche Normalspannung hinzufügt.

2. Die Funktionswerte bleiben ungeändert, wenn man das zugrunde gelegte Koordinatenkreuz durch ein kristallographisch gleichwertiges ersetzt. Der Forderung 1. genügt nach v. Mises der 15 konstante k enthaltende Ausdruck:

$$\begin{aligned} F = &-{}^1/_2\,[k_{12}(\tau_{11}-\tau_{22})^2 + k_{23}(\tau_{22}-\tau_{33})^2 + k_{31}(\tau_{33}-\tau_{11})^2] \\ &- \tau_{12}\,[k_{24}(\tau_{11}-\tau_{22}) + k_{34}(\tau_{11}-\tau_{33})] - \tau_{23}\,[k_{35}(\tau_{22}-\tau_{33}) \\ &+ k_{15}(\tau_{22}-\tau_{11})] - \tau_{31}\,[k_{16}(\tau_{33}-\tau_{11}) + k_{26}(\tau_{33}-\tau_{22})] \\ &+ k_{45}\cdot\tau_{12}\tau_{23} + k_{56}\tau_{23}\tau_{31} + k_{64}\tau_{31}\tau_{12} + \tfrac{1}{2}\,(k_{44}\tau_{12}^2 + k_{55}\tau_{23}^2 \\ &+ k_{66}\tau_{31}^2). \end{aligned} \tag{1}$$

Für das trikline Kristallsystem liefert die Forderung 2. nichts Neues. Für Kristalle des kubischen Systems vereinfacht sich jedoch die Spannungsfunktion zu:

$$\begin{aligned} 2F = &-k_{12}\,[(\tau_{11}-\tau_{22})^2 + (\tau_{22}-\tau_{33})^2 + (\tau_{33}-\tau_{11})^2] \\ &+ k_{44}\,(\tau_{12}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{31}^2), \end{aligned} \tag{1a}$$

* R. v. Mises, ZS. f. angew. Math. u. Mech. 8, 161–185, 1928.

für Kristalle des hexagonalen Systems zu:

$$2F = -k_{12}(\tau_{11}-\tau_{22})^2 - k_{31}(\tau_{22}-\tau_{33})^2 - k_{31}(\tau_{33}-\tau_{11})^2 + k_{44}(\tau_{12}^2+\tau_{23}^2) - (4k_{12}+2k_{31})\tau_{31}^2. \quad (1\,b)$$

Die normale Struktur eines Metalls ist bekanntlich die eines vielkristallinen Haufwerkes, in dem die kristallographischen Achsen der einzelnen Kristallite die verschiedensten Lagen einnehmen (quasiisotroper Körper). Demgemäß werden in einem quasiisotropen Körper, in dem einem Flächenelement Kristallite in allen möglichen Orientierungen anliegen, die Spannungskomponenten *Mittelwerte* derjenigen sein, die sich für den Einkristall der betreffenden Substanz bei allen möglichen Orientierungen des Flächenelementes bezüglich des Kristalls ergeben. Diese Überlegung gestattet von der Fließbedingung für den Einkristall einer Kristallart auf die eines Haufwerkes von Kristalliten derselben Art zu schließen.

Gehen wir also zu einem neuen Achsensystem 1′, 2′, 3′ über, das in seiner Lage gegen das System 1, 2, 3 durch das folgende Schema der Richtungskosinus gegeben ist:

	1′	2′	3′
1	α_1	β_1	γ_1
2	α_2	β_2	γ_2
3	α_3	β_3	γ_3,

so sind die Transformationsgleichungen der Spannungskomponenten durch die Transformationsgesetze von Tensorkomponenten gegeben:

$$\left.\begin{aligned} \tau_{11} &= \tau'_{11}\alpha_1^2+\tau'_{22}\beta_1^2+\tau'_{33}\gamma_1^2+2\tau'_{23}\beta_1\gamma_1+2\tau'_{31}\gamma_1\alpha_1+2\tau'_{12}\alpha_1\beta_1 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \tau_{23} &= \tau'_{11}\alpha_2\alpha_3+\tau'_{22}\beta_2\beta_3+\tau'_{33}\gamma_2\gamma_3+\tau'_{23}(\beta_2\gamma_3+\gamma_2\beta_3) \\ &\quad +\tau'_{31}(\gamma_2\alpha_3+\alpha_2\gamma_3)+\tau'_{12}(\alpha_2\beta_3+\beta_2\alpha_3) \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Setzen wir diese Ausdrücke in (1) ein, so erhalten wir F als quadratische Funktion der Spannungskomponenten τ'_{ik}, deren Koeffizienten gewisse Funktionen der Richtungskosinus α, β, γ sind. Die Mittelwerte dieser Funktionen für alle möglichen Lagen des Systems 1′, 2′, 3′ haben wir zu

bestimmen, mit ihnen ergibt sich dann die Funktion F für quasiisotrope Körper. Nach (1) und (2) erhält man zunächst:

$$\begin{aligned}F = &-\tfrac{1}{2}[k_{12}\{\tau'^2_{12}(\alpha_1^4 - 2\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2^4) + \tau'^2_{22}(\beta_1^4 - 2\beta_1\beta_2 + \beta_2^4)\\ &+ \tau'^2_{33}(\gamma_1^4 - 2\gamma_1\gamma_2 + \gamma_2^4) + 4\tau'^2_{23}(\beta_1^2\gamma_1^2 - 2\beta_1\beta_2\gamma_1\gamma_2 + \beta_2^2\gamma_2^2)\\ &+ 4\tau'^2_{31}(\gamma_1^2\alpha_1^2 - 2\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2 + \gamma_2^2\alpha_2^2) + 4\tau'^2_{12}(\alpha_1^2\beta_1^2 - 2\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_2\\ &+ \alpha_2^2\beta_2^2) + 2\tau'_{11}\tau'_{22}(\alpha_1^2\beta_1^2 - \alpha_2^2\beta_1^2 - \alpha_1^2\beta_2^2 + \alpha_2^2\beta_2^2)\\ &+ 2\tau'_{11}\tau'_{33}(\alpha_1^2\gamma_1^2 - \alpha_2^2\gamma_1^2 - \alpha_1^2\gamma_2^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2) + 2\tau'_{22}\tau'_{33}(\beta_1^2\gamma_1^2\\ &- \beta_2^2\gamma_1^2 - \beta_1^2\gamma_2^2 + \beta_2^2\gamma_2^2) + \cdots\} + k_{23}\{---\} + k_{31}\{---\}]\\ &- \tau'_{12}[k_{24}\{\cdots\} + k_{34}\{\cdots\}] - \cdots + k_{45}\{\cdots\} + k_{56}\{\cdots\}\\ &+ k_{64}\{\cdots\} + \tfrac{1}{2}[k_{44}\{\tau'^2_{11}\alpha_1^2\alpha_2^2 + \tau'^2_{22}\beta_1^2\beta_2^2 + \tau'^2_{33}\gamma_1^2\gamma_2^2\\ &+ \tau'^2_{23}(\beta_1^2\gamma_2^2 + 2\beta_1\beta_2\gamma_1\gamma_2 + \beta_2^2\gamma_1^2) + \tau'^2_{31}(\gamma_1^2\alpha_2^2 + 2\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2\\ &+ \alpha_1^2\gamma_2^2) + \tau'^2_{12}(\alpha_1^2\beta_2^2 + 2\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2^2\beta_1^2) + 2\tau'_{11}\tau'_{22}\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2\\ &+ 2\tau'_{11}\tau'_{33}\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + 2\tau'_{22}\tau'_{33}\beta_1\beta_2\gamma_1\gamma_2 + \cdots\}\\ &+ k_{55}\{---\} + k_{66}\{---\}]. \end{aligned} \tag{3}$$

Darin sind durch das Zeichen $\{---\}$ Terme verstanden, die aus den angeschriebenen durch zyklische Vertauschung der Indizes 1, 2, 3 hervorgehen, und durch $\cdots$ bzw. das Zeichen $\{\cdots\}$ Terme, die bei der Mittelwertbildung verschwinden, weil der Mittelwert der mit $\tau_{ik}\tau_{im}$ multiplizierten Funktion der Richtungskosinus oder die Differenz zweier solcher Funktionen Null werden. Diese Funktionen der Richtungskosinus, welche hier auftreten, können in folgende *Typen* zusammengefaßt werden:

$$\left.\begin{aligned}&\alpha_i^4;\ \alpha_i^3\alpha_j,\ \alpha_i^3\beta_i,\ \alpha_i^3\beta_j;\ \alpha_i^2\alpha_j^2,\ \alpha_i^2\alpha_j\alpha_k,\ \alpha_i^2\alpha_j\beta_i,\ \alpha_i^2\alpha_j\beta_j,\ \alpha_i^2\alpha_j\beta_k,\ \alpha_i^2\beta_i^2,\\ &\alpha_i^2\beta_i\beta_j,\ \alpha_i^2\beta_i\gamma_i,\ \alpha_i^2\beta_i\gamma_j,\ \alpha_i^2\beta_j^2,\ \alpha_i^2\beta_j\beta_k,\ \alpha_i^2\beta_j\gamma_j,\ \alpha_i^2\beta_j\gamma_k;\ \alpha_i\alpha_j\alpha_k\beta_i,\\ &\alpha_i\alpha_j\beta_i\beta_j,\ \alpha_i\alpha_j\beta_i\beta_k,\ \alpha_i\alpha_j\beta_i\gamma_i,\ \alpha_i\alpha_j\beta_i\gamma_j,\ \alpha_i\alpha_j\beta_i\gamma_k,\ \alpha_i\alpha_j\beta_k\gamma_k.\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Wird der Mittelwert durch einen Strich über dem betreffenden Ausdruck bezeichnet, so ist:

$$\overline{\alpha_i^4} = \tfrac{1}{5},\ \overline{\alpha_i^2\alpha_j^2} = \tfrac{1}{15},\ \overline{\alpha_i^2\beta_i^2} = \tfrac{1}{15},\ \overline{\alpha_i^2\beta_j^2} = \tfrac{2}{15},\ \overline{\alpha_i\alpha_j\beta_i\beta_j} = -\tfrac{1}{30}\text{*}. \tag{5}$$

Dagegen sind alle übrigen Mittelwerte gleich Null. Mit diesen Mittelwerten erhalten wir:

$$\begin{aligned}F = &-\tfrac{1}{2}(k_{12} + k_{23} + k_{31})\{\tfrac{4}{15}(\tau'^2_{11} + \tau'^2_{22} + \tau'^2_{33}) + \tfrac{4}{5}(\tau'^2_{23} + \tau'^2_{31} + \tau'^2_{12})\\ &- \tfrac{4}{15}(\tau'_{11}\tau'_{22} + \tau'_{11}\tau'_{33} + \tau'_{22}\tau'_{33})\} + \tfrac{1}{2}(k_{44} + k_{55} + k_{66})\{\tfrac{1}{15}(\tau'^2_{11} + \tau'^2_{22} + \tau'^2_{33})\\ &+ \tfrac{1}{5}(\tau'^2_{23} + \tau'^2_{31} + \tau'^2_{12}) - \tfrac{4}{15}(\tau'_{11}\tau'_{22} + \tau'_{11}\tau'_{33} + \tau'_{22}\tau'_{33})\}\\ = &\{-\tfrac{1}{2}(k_{12} + k_{23} + k_{31}) + \tfrac{1}{8}(k_{44} + k_{55} + k_{66})\}\{\tfrac{2}{15}(\tau'_{11} - \tau'_{22})^2\\ &+ \tfrac{2}{15}(\tau'_{22} - \tau'_{33})^2 + \tfrac{2}{15}\tau'_{33} - \tau'_{11})^2 + \tfrac{4}{15}(\tau'^2_{23} + \tau'^2_{31} + \tau'^2_{12})\end{aligned}$$

* Diese Mittelwerte hat bereits W. Voigt, Wied. Ann. **38**, 573, 1899, nach einer Methode, welche die Eulerschen Winkel zu Hilfe nimmt, berechnet. Vgl. auch W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, S. 995, Leipzig 1910. Neuerdings sind sie von A. Reuss verwendet worden. Siehe ZS. f. angew. Math. u. Mech. **9**, 49, 1929.

oder

$$F = \{-\tfrac{1}{15}(k_{12}+k_{23}+k_{31})+\tfrac{1}{60}(k_{44}+k_{55}+k_{66})\}\{(\tau'_{11}-\tau'_{22})^2 + (\tau'_{22}-\tau'_{33})^2+(\tau'_{33}-\tau'_{11})^2+6(\tau'^2_{23}+\tau'^2_{31}+\tau'^2_{12})\}. \quad (6)$$

Die Spannungsfunktion $F = \text{const} = K^2$ gesetzt ist als Plastizitätsbedingung für den quasiisotropen Körper zu erachten. In dem ersten Faktor rechts gibt sich die Kristallbeschaffenheit kund; der zweite Faktor ist aber gerade der Ausdruck für die Spannungsfunktion, zu dem v. Mises* bereits im Jahre 1913 für isotrope Körper gelangt ist. H. Hencky** schreibt die Misessche Plastizitätsbedingung für isotrope Körper, die ja nichts anderes als die Konstanz der Gestaltsänderungsarbeit ausdrückt in der Form:

$$\Phi = \frac{1}{12G}\{(\tau_{11}-\tau_{22})^2+(\tau_{22}-\tau_{33})^2+(\tau_{33}-\tau_{11})^2+6(\tau^2_{23}+\tau^2_{31}+\tau^2_{12})\}-\frac{2k^2}{3G}=0, \quad (7)$$

wo $2k$ die Plastizitätsgrenze für den einachsigen Spannungszustand bedeutet, die als Konstante anzusehen ist. Aus den Gleichungen (6) und (7) kann man $2k$ berechnen:

$$2k = \sqrt{\frac{1}{2}\frac{K^2}{-\frac{1}{15}(k_{12}+k_{23}+k_{31})+\frac{1}{60}(k_{44}+k_{55}+k_{66})}}. \quad (8)$$

Sobald also für den Einkristall eines Materials die Plastizitätsbedingung (1) bzw. ihre Koeffizienten k_{ik} oder die Verhältnisse k_{ik}/K^2 bekannt sind, kann man die Plastizitätsgrenze des vielkristallinen Haufwerkes desselben Materials berechnen.

2. Berechnung der Plastizitätsgrenze des vielkristallinen Zinks. P. Rosbaud und E. Schmid*** haben die technologische Fließgrenze für Zinkeinkristalle in Abhängigkeit von der Orientierung bestimmt: sie geben für den Winkel χ_0, den die Drahtachse mit der Gleitfläche bzw. für den Winkel λ_0, den die Drahtachse mit der Gleitrichtung bildet, jene Zugspannung an, die für eine bleibende Dehnung von etwa 0,3% eintritt. Die Gleitfläche fällt mit der Basisebene des Kristallprismas zusammen. Unter Zugrundelegung dieser Versuchsergebnisse soll die Plastizitätsgrenze des vielkristallinen Zinks nach Gleichung (8) berechnet werden.

Spezialisiert man zunächst mit v. Mises**** die allgemeine Form der Plastizitätsbedingung (1) auf das hexagonale System, so hat man:

$$k_{24}=k_{34}=k_{35}=k_{15}=k_{56}=k_{64}=0,\quad k_{44}=k_{55},\quad k_{31}=k_{23},$$
$$k_{45}=k_{16}=k_{26}=0 \quad \text{und} \quad k_{66}=-(4k_{12}+2k_{31})$$

* R. v. Mises, Göttinger Nachr. 1913, S. 582–592.
** H. Hencky, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **5**, 115, 1925.
*** P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197, 1925.
**** R. v. Mises, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **8**, 168, 1928.

zu setzen und die Plastizitätsbedingung für dieses Kristallsystem lautet:

$$2F = -k_{12}(\tau_{11}-\tau_{22})^2 - k_{31}(\tau_{22}-\tau_{33})^2 - k_{31}(\tau_{33}-\tau_{11})^2 + k_{44}(\tau_{12}^2+\tau_{23}^2) - (4k_{12}+2k_{31})\tau_{31}^2.$$

Ist ferner für den Fall eines einachsigen Spannungszustandes, wie er ja auch den Rosbaud-Schmidschen Versuchen zugrunde liegt, σ eine Hauptspannung, deren Richtung mit den Koordinatenachsen die Winkel α_0, β_0, γ_0 bildet, so erhält man mit den bekannten Formeln der Spannungstransformation:

$$\tau_{11} = \sigma\cos^2\alpha_0, \quad \tau_{22} = \sigma\cos\beta_0, \quad \tau_{33} = \sigma\cos^2\gamma_0,$$
$$\tau_{12} = \sigma\cos\beta_0\cos\gamma_0, \quad \tau_{23} = \sigma\cos\gamma_0\cos\alpha_0, \quad \tau_{31} = \sigma\cos\alpha_0\cos\beta_0$$

für F den Ausdruck:

$$2F = \sigma^2[-(k_{12}+k_{31}) + (2k_{12}+4k_{31}+k_{44})\cos^2\gamma_0 - (k_{12}+5k_{31}+k_{44})\cos^4\gamma_0].$$

Setzt man $F = K^2 = \text{const}$, so erhält man:

$$\sigma = \frac{\sqrt{2}K}{\sqrt{-(k_{12}+k_{31})+(2k_{12}+4k_{31}+k_{44})\cos^2\gamma_0-(k_{12}+5k_{31}+k_{44})\cos^4\gamma_0}} \cdot (9)$$

Der Winkel γ_0 ist der Winkel $90-\chi_0$ bei Rosbaud und Schmid. Diese Forscher haben die Streckgrenze für genügend viele Winkel γ_0 bestimmt, um damit nach Gleichung (9) die Verhältnisse k_{ik}/K^2 berechnen zu können. Mit den Werten

$$\frac{k_{12}}{K^2} = 0{,}000\,002, \quad \frac{k_{31}}{K^2} = -0{,}000\,004, \quad \frac{k_{44}}{K^2} = 0{,}0002$$

kann man die Gleichung (9) auf die Versuchsergebnisse gut abstimmen und erhält damit schließlich nach Gleichung (8) für die Plastizitätsgrenze des vielkristallinen Zinks den Wert

$$366\ \text{g/mm}^2.$$

Dieser Wert kann natürlich auch erhalten werden, wenn man sofort in Gleichung (9) für $\cos^2\gamma_0$ bzw. $\cos^4\gamma_0$ ihre Mittelwerte $^1/_3$ bzw. $^1/_5$ einsetzt. O. Faust und G. Tammann* haben bei ihren Versuchen etwa den vierfachen Wert für die Plastizitätsgrenze des polykristallinen Zinks gefunden. Der Unterschied dürfte wohl in Ansehung der Versuche von Rosbaud und Schmid an legierten Zn-Einkristallen nachgerade dadurch erklärt sein, daß diese Forscher zu ihren Einzelkristalluntersuchungen chemisch reines Zink verwendet haben.

* O. Faust und G. Tammann, ZS. f. phys. Chem. **75**, 111, 1910.

Rosbaud und Schmid haben weiterhin bei diesen Versuchen die Schubspannung — unabhängig von der Größe der Normalspannung — merklich konstant gefunden; ihr Mittelwert beträgt $\overline{S}_0 = 94\,\mathrm{g/mm^2}$ Basisfläche. Nimmt man nun an, daß in einem vielkristallinen Haufwerk die erste bildsame Verformung nur in einzelnen Kristalliten vonstatten geht, nämlich nur in solchen, die sich durch eine günstigste Lage der Gleitflächen (etwa 45° gegenüber der Richtung der äußeren Kraft) auszeichnen, so würde sie bei

$$\sigma_a = \frac{\overline{S}_0}{\cos 45^0 \sin 45^0} = 2\,\overline{S}_0 = 188\,\mathrm{g/mm^2}$$

vor sich gehen. Eine weitere Verformung wäre nur möglich, wenn die äußere Kraft ansteigt. In dem Maße, wie dies Ansteigen erfolgt, wird nach und nach der Gleitmechanismus in allen Kristalliten in Tätigkeit gesetzt, die immer weniger günstige Orientierungen der Gleitflächen aufweisen, bis schließlich alle Kristallite sich an der Formänderung beteiligen und sich eine einheitliche Verformungstextur ausbildet. Diese Überlegung vermag bekanntlich einen Verfestigungseffekt zu erklären. Unser Wert für die Plastizitätsgrenze hat zur Voraussetzung, daß alle Kristallite sofort zur Verformung herangezogen werden und der Dehnungszustand über den ganzen Körper der gleiche ist. Er wird zwischen dem Wert σ_a und dem Tammannschen „Fließdruck", bei dem alle Kristallite an der Verformung bereits teilgenommen haben, zu liegen kommen. Auf die Erfassung des Verfestigungsvorgangs muß aber, wie auch schon v. Mises hervorgehoben hat, die Kontinuitätsmechanik der bildsamen Formänderung der Kristallite verzichten.

Brünn, 18. Juli 1930.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Beitrag zur Kinetik der künstlichen Protanopie."
Von N. T. Fedorow und V. J. Fedorowa*.

1. S. 836: In Formel (5) muß p nicht gleich $2\sqrt{\frac{\sigma^3}{\sigma}}$, sondern gleich $2\sqrt{\frac{a}{a^3}}$ sein.

2. S. 837: In den Formeln (8) und (10) lies $1 - \frac{1}{bt+d}$ statt $1 + \frac{1}{bt+d}$.

---

* ZS. f. Phys. **62**, 834—841, 1930.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Strukturbestimmung durch akustische Eigenschwingungen.

Von **A. Meissner** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1930.)

Erregung der Eigenschwingung in Quarzscheiben. — Indikation durch Luftströmungen oder Glimmlicht. — Kubische Struktur des Siliciums. — Bestimmung der Lage der O-Atome aus der Polarität. — Bestimmung der Elementarzelle und der Quarzstruktur. — Bestätigung und Ergänzung durch Röntgenmessungen. — Beziehungen zwischen Akustik und Atomstruktur.

Einleitung. Die bei der Verwendung des Quarzes zur Kontrolle und Stabilisierung von Röhrensendern vielfach aufgetretenen Störerscheinungen zwangen die drahtlose Technik dazu, ganz eingehend die physikalischen Eigenschaften des Quarzes zu untersuchen*. Entsprechend der hochfrequenten Verwendung des Quarzes kamen hochfrequente Untersuchungsmethoden zur Anwendung, Methoden, bei denen die akustischen hochfrequenten Eigenschwingungen von Quarzplatten erregt wurden. Jeder Körper hat, entsprechend seinen räumlichen Dimensionen und seinen Freiheitsgraden, viele akustische Eigenschwingungen. Eine runde Scheibe hat zwei longitudinale Grundschwingungen, eine, die der Dicke entspricht, und eine, entsprechend ihrem Durchmesser. Ist die Scheibe aus einem Kristall geschnitten, so wird der Charakter der akustischen Eigenschwingungen entsprechend den Achsen des Kristalls, d. h. durch die Strukturebenen im Kristall verändert. Die longitudinalen Eigenschwingungen werden dann, entsprechend den verschiedenen die Plattenebene schneidenden Strukturebenen, in bestimmten Richtungen verlaufen und, da die Häufung und Bindung der Atome oder Moleküle in verschiedenen Strukturebenen verschieden ist, in bestimmten Richtungen in der Scheibenfläche verschiedene Werte annehmen. Es soll versucht werden, ob man mit der Vorstellung, daß bestimmte mit den schweren Atomen dichtest besetzte Ebenen im Kristall Vorzugsrichtungen für die Ausbreitung dieser Eigenschwingungen

* Siehe die zahlreichen Veröffentlichungen des Verfassers über seine Arbeiten auf diesem Gebiet im Telefunken-Laboratorium. Elektr. Nachr.-Techn. **3**, 415, 1926; Phys. ZS. **28**, 621, 1927; ZS f. techn. Phys. **7**, 585, 1926; **8**, 74, 1927; **9**, 175, 1928.

darstellen, zu einer Bestimmung der Struktur des Kristalls gelangen kann. Ausgegangen wird von der Bestimmung der Strukturebenen in Quarzscheiben.

Strukturbestimmung durch Erregung der akustischen Eigenschwingungen. Wird eine senkrecht zu einer der elektrischen Achsen aus dem Kristall geschnittene Quarzscheibe durch einen hochfrequenten Strom variabler Frequenz über die Elektroden E_1 und E_2, Fig. 1, erregt, so findet man bei zwei ganz bestimmten Frequenzen eine mechanische Erregung der Platte, einen Resonanzzustand. Die Resonanzfrequenzen, die beiden Längseigenschwingungen der Platte, verhalten sich wie 1 : 1,4, bei dickeren Platten wie 1 : 1,41*. Diesen Frequenzen sind zwei ganz bestimmte Richtungen, parallele Ebenen in der Kristallscheibe, zugeordnet. Man erkennt sie an starken Luftströmungen, die vom Rande der Scheibe von den Stellen maximaler Erregung ausgehen, und die hier Bärlappsamen

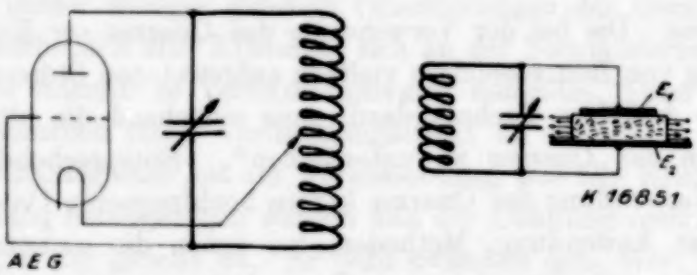


Fig. 1. Röhrensender. Hochfrequenzerregung.

fortschleudern**. Hatte die Scheibe z. B. einen Durchmesser von 20 mm und eine Dicke von 6 mm, so trat die Erregung der Luftströmungen auf bei einer Welle von 1552 m bzw. bei einer Welle von 2187,5 m. Die schnellere Eigenschwingung ist die stärkere und weniger gedämpfte. Die Mittellage der Richtungen, in welcher bei dieser Eigenschwingung der Bärlappsamen vom Rande der Platte fortgeschleudert wird. bildet mit der optischen Achse (o. A.) einen Winkel von 39 bis 44°.

Noch genauer läßt sich der Winkel der Ebenen maximaler Erregung mit der o. A. in der Scheibe bestimmen, wenn man sie in einem evakuierten Raume bei geringem Zusatz von Helium und Neon erregt. Zwischen dem Scheibenrand und der Elektrode in der Mitte (Fig. 2, *l*) treten an zwei ganz bestimmten gegenüberliegenden Stellen Leuchterscheinungen auf, die erkennen lassen, daß in einer bestimmten Richtung in der Platte maximale

* Siehe A. Hund, Proc. Inst. Radio Eng. **17**, 447, 1927. Für Platten über 6 mm Dicke und einem Verhältnis Durchmesser zu Dicke kleiner als 4 : 1 gilt 1 : 1,41 bis 1 : 1,42.

** Über die akustische Gleichrichtung und den darauf basierenden Quarzmotor. Siehe A. Meissner, Elektr. Nachr.-Techn. **3**, 415, 1926.

Erregung vorhanden ist. Die Richtung bildet mit der o. A. einen Winkel von $\sim 34{,}5^0$. Die Genauigkeit dieser Winkelbestimmung ließe sich ganz wesentlich erhöhen durch Vergrößerung des Scheibendurchmessers. Bei der langsameren Eigenschwingung (2187,5 m) ließen sich durch Glimmlicht am Scheibenrande keine eindeutigen Richtungen in der Scheibe nachweisen. Offenbar ist die Dämpfung dieser Eigenschwingung groß. Fig. 2 (*r*) zeigt

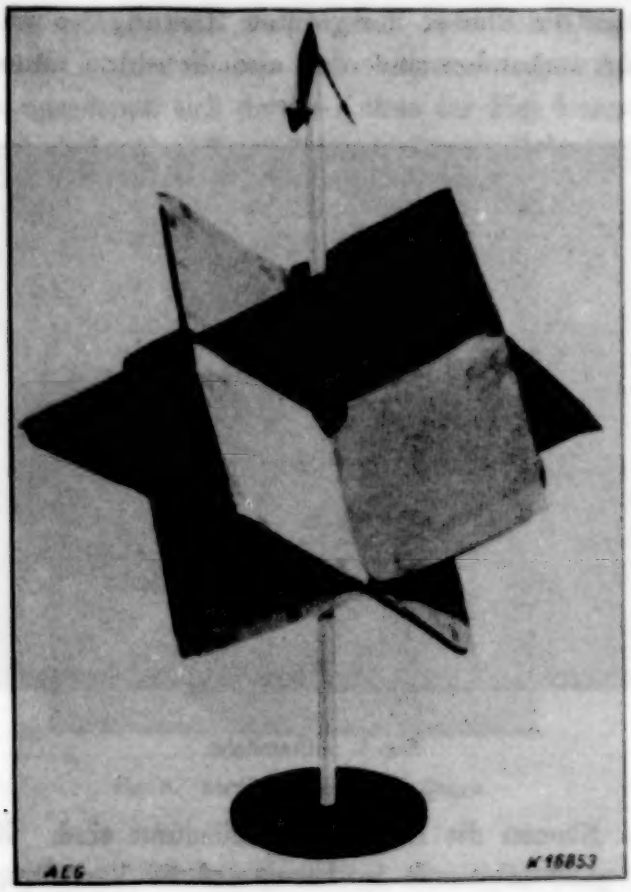


Fig. 2. Strukturebenen.

das der rascheren Eigenschwingung zugeordnete Glimmen an einer quadratischen Quarzplatte zwischen Rand und Elektrode an den Stellen *a*, *b**. Schneidet man senkrecht zu jeder der drei elektrischen Achsen des

* Daß charakteristische Strukturebenen in diesen Richtungen im Quarzkristall vorhanden sind, erkennt man auch daran, daß eine Quarzplatte erwärmt und abgeschreckt eine große Anzahl von parallelen Sprüngen aufweist, von denen ein Teil unter einem Winkel von 37 bis 40° gegen die o. A. geneigt ist, der andere unter einem solchen von 58 bis 54°; siehe auch F. Seidl, Naturwissensch. 1929, S. 781. Dieselben Winkel erhielt A. Schubnikow aus „Schlagfiguren", ZS. f. Krist. **74**, 103, 1930, Nr. 7.

Kristalls eine Scheibe, so findet man in jeder dieser drei Scheiben durch Beobachtung der Luftströmung oder des Glimmlichtes bei Erregung eine solche unter $\sim 39^0$ gegen die o. A. geneigte Ebene. Die drei je einer elektrischen Achse zugeordneten Ebenen schneiden sich unter einem Winkel von fast 90^0 (Fig. 3). Die Bevorzugung von bestimmten Richtungen bei den Eigenschwingungen muß durch die Gitterstruktur bedingt sein und in der Gitterstruktur sich wiederfinden. Es liegt nahe, anzunehmen, daß in diesen Ebenen die Ebenen der größten Häufung der schwersten Atome in der Struktur vorhanden sind, daß also diese drei unter 39^0 gegen die

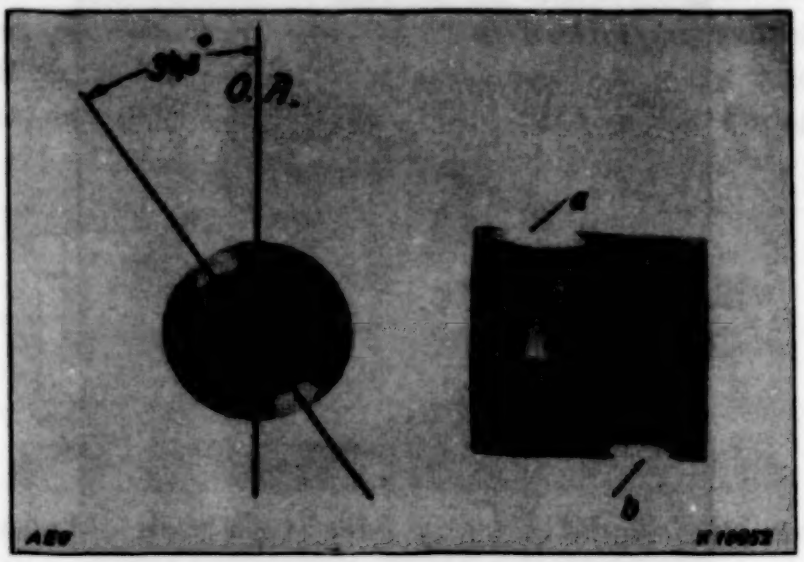


Fig. 3. Glimmlicht.

o. A. geneigten Ebenen die Ebenen des Siliciums sind. Zumal da auch W. L. Bragg* ganz allgemein in bezug auf die Verteilung der Ionen in der Struktur annimmt, daß für das Kation die größere Gleichförmigkeit vorhanden sein soll. Da diese drei Ebenen aufeinander nahezu senkrecht stehen, muß die Struktur der Si-Atome nahezu kubisch sein. Eine kubische oder nahezu kubische Anordnung der Si-Atome entspricht auch am besten der Bedingung der größten Gleichförmigkeit ihrer Verteilung, der Bedingung, daß im gegebenen Volumen die Si-Atome soweit wie möglich auseinander liegen sollen.

Unter der Annahme eines rein kubischen Gitters für die Si-Atome erhält man aus der Loschmidtschen Zahl und dem spezifischen Gewicht

* ZS. f. Krist. **74**, 302, 1930, Nr. 3/4.

den Abstand zwischen zwei Si-Atomen (die Anzahl der Moleküle im Mol ist hier identisch mit der Anzahl der Si-Atome im Mol) zu

$$\frac{1}{\sqrt[3]{\frac{0{,}606 \cdot 10^{24} \cdot 2{,}65}{60{,}06}}} = 3{,}34\ \text{Å}$$

(nach den Röntgenmessungen gleich 3,35 Å). Die Fig. 4 zeigt den Kubus der Si-Atome. Die o. A. in dem Kubus ist die vertikale Diagonale. In der Richtung der o. A. ist der Kubus etwas zusammengedrückt. Die drei Kristallscheiben, aus denen sich der Si-Kubus der Fig. 4 ergab, waren aus einem optisch linksdrehenden Kristall geschnitten. Daher wird man auch

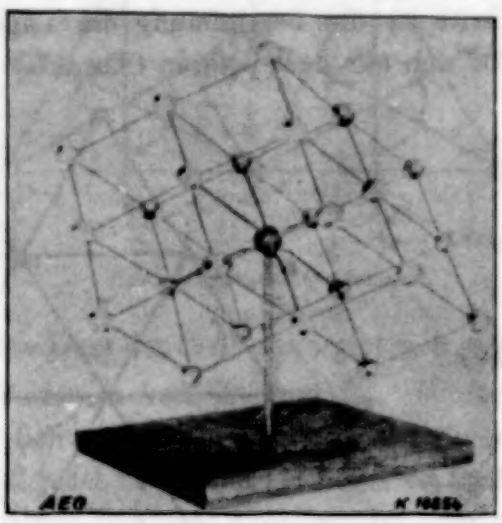


Fig. 4. Struktur des Si im Quarz.

den Molekülen und den Strukturelementen des Kristalls, somit auch der Anordnung der Si-Atome in den Strukturelementen, einen linken Drehsinn zugrunde legen können. Um nun ein Grundelement des Kristalls zu finden, von dem ausgehend die ganze Struktur aufgebaut werden kann, hat man parallel zur o. A. vertikale Achsen durch den Si-Kubus (Fig. 4) so zu legen, daß sich um sie die Si-Atome im linken Drehsinn anordnen. Wenn wir längs einer solchen Achse fortschreiten, wiederholt sich nach drei Si-Atomen die Stellung der Si-Atome um die Achse. Das Grundelement würde also drei Si-Atome enthalten. Seine Länge gibt der Abstand vom ersten Si-Atom bis zur ersten Wiederholung seiner Stellung längs der o. A. im Kubus zu 5,441 Å (die Röntgenmessungen ergaben $c = 5{,}391$ Å). Die Fig. 5 zeigt die Projektion der drei Si-Atome des so bestimmten Quarzelements.

Unter Elementar- oder Einheitszelle sei im nachfolgenden immer schematisch das kleinste Element in der Struktur verstanden, das alle Symmetrien des makroskopischen Quarzes aufweist und an dem man ein Bild bekommt von allen physikalischen Eigenschaften des makroskopischen Kristalls. Die vollständige Struktur des Quarzes ergibt sich konstruktiv durch den Anbau gleichartiger Zellen um diese Elementarzelle durch Angliederung und Wiederholung aller in der ersten Zelle vorhandenen Atombindungen. Die Lage der Si-Atome benachbarter Zellen erhält man dadurch, daß man in dem Kubus (Fig. 4) um die zuerst bestimmte Zelle so nahe wie möglich weitere vertikale Achsen (optische Achsen) so legt, daß auch um sie die Si-Atome den linken Drehsinn haben. Fig. 6 zeigt die Lage der so bestimmten Si-Atome in der Projektion.

Der nächste Schritt ist die Bestimmung der Lage der O-Atome in den Zellen. Sie ergibt sich aus dem polaren Charakter des Quarzes. Die

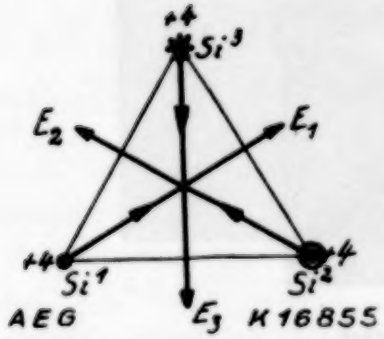


Fig. 5. Si-Elementarzelle.

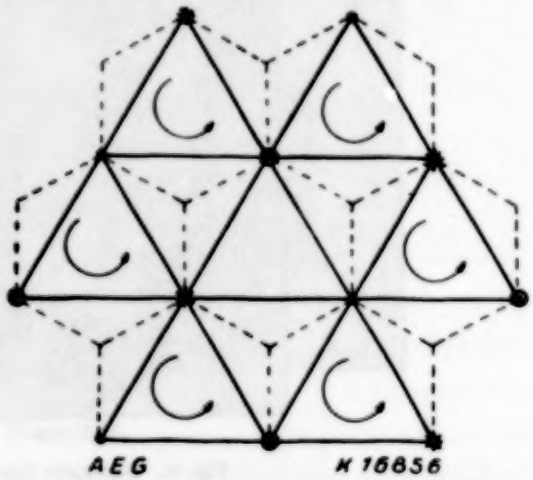


Fig. 6. Projektion der Si-Elementarelemente.

makroskopische Struktur des Quarzes hat drei polare, d. h. elektrische Achsen. Es wird daher, entsprechend der obigen Definition der Elementarzelle, angenommen, daß sie denselben polaren Charakter, also auch drei elektrische Achsen hat*, zumal, da auch der chemischen Struktur des Quarzes ein Ionengitter zugrunde gelegt wird. Das Ionengitter basiert auf der Annahme, daß das Si-Atom vier positive, das O-Atom zwei negative Einheitsladungen trägt. Zeichnet man in der Elementarzelle die drei polaren Achsen, ausgehend von den vierfach positiv geladenen Si-Atomen (Fig. 5), so müßten die negativen O-Atome auf diesen polaren Achsen liegen. Wo

* Aus dem polaren Charakter der Elementarzelle werden die Piezo- und Pyroelektrizität erklärt. Siehe A. Meissner, ZS. f. techn. Phys. **8**, 74, 1927 und A. Meissner u. R. Bechmann, ebenda **9**, 181, 1928.

sie liegen, erkennt man, wenn man eine der Elementarzelle unmittelbar benachbarte Zelle zeichnet (Fig. 7). Damit in der Fig. 7 der polare Charakter der Zelle $Si^1 Si^2 Si^3$ gewahrt bleibt, müssen die den vier positiven Ladungen entsprechenden vier negativen O-Ladungen auf der elektrischen Achse E_1 zwischen Si^1 und $\overline{Si^1}$ liegen. Ebenso müssen die negativen Ladungen der benachbarten Zelle zwischen $\overline{Si^3}$ und Si^3 liegen. Im Innern der beiden Zellen, in der Mitte zwischen den drei Si-Atomen können die O-Atome kaum liegen. Auf Grund von Strukturbestimmung zahlreicher Silikate wird den O-Atomen ein so großer Durchmesser zugewiesen, daß für sie im Innern der Zellen

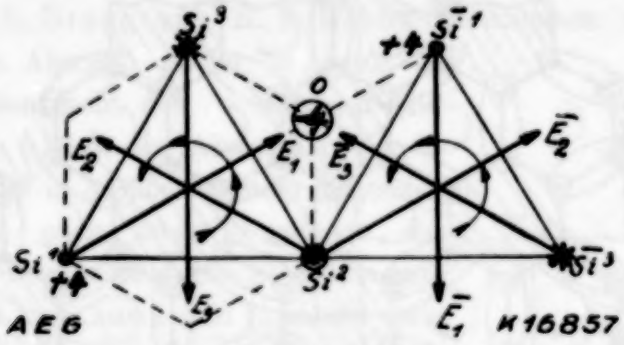


Fig. 7. Lage der O-Atome.

kein Platz wäre*. Die Lage der O-Atome ergibt sich somit im Punkte O, im Schnittpunkt der beiden Achsen E_1 und $\overline{E_3}$. O wäre dann aufzufassen als Projektion des Schwerpunktes von vier negativen Einheitsladungen. Nimmt man an, daß jedes O-Atom zwei negative Einheitsladungen trägt, so würden in O hier zwei O-Atome übereinander oder nahezu übereinander liegen**. Ergänzt man in der Fig. 6 die Si-Atome durch die entsprechenden O-Atome zu vollständigen Zellen, so wäre Fig. 8 die Projektion der vollständigen nebeneinander liegenden Zellen; jede Zelle ist hier mit der benachbarten durch ein Si- und zwei O-Atome verkettet. Die schraffierten

---

* Nach W. L. Bragg, Trans. Faraday Soc. **25**, 291, 1929; V. M. Goldschmidt, ebenda S. 18, ist der Durchmesser des zweifach negativen O-Atoms = 2,7 Å, der des vierfach positiven Si-Atoms = 0,6 Å.

** Nach R. E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 443, 1926, waren sie etwas nach dem Innern der Zellen verschoben, das eine in der Richtung der Achse E_1, das andere in der Richtung von E_3. Das O-Atom liegt immer zwischen zwei Si-Atomen. Vier O-Atome bilden um ein Si-Atom ein unregelmäßiges Tetraeder. Im β-Quarz (A. Meissner, ZS. f. techn. Phys. 1927, S. 74) liegen alle vier O-Atome symmetrisch um das Si-Atom, d. h. die beiden im α-Quarz fast übereinander liegenden O-Atome sind durch die Erwärmung gegeneinander verschoben und getrennt worden (siehe Bestimmung der β-Struktur von R. E. Gibbs).

Flächen in der Figur deuten Hohlräume an; durch sie können in der Richtung der o. A. Ionen hindurchwandern*. Daß das zwei Zellen miteinander verbindende Element, der aus einem Si-Atom und zwei neben ihm, in der Richtung der o. A. übereinander liegende O-Atome bestehende Dipol, ein „Molekül" sein könnte, daß also der molekulare Charakter des SiO_2-Moleküls in der Kristallstruktur nicht vollkommen verloren gegangen ist und noch erkennbar wäre, welche Atome ein Molekül miteinander bilden, dafür geben uns einen gewissen Anhalt die Festigkeitseigenschaften des Quarzes**.

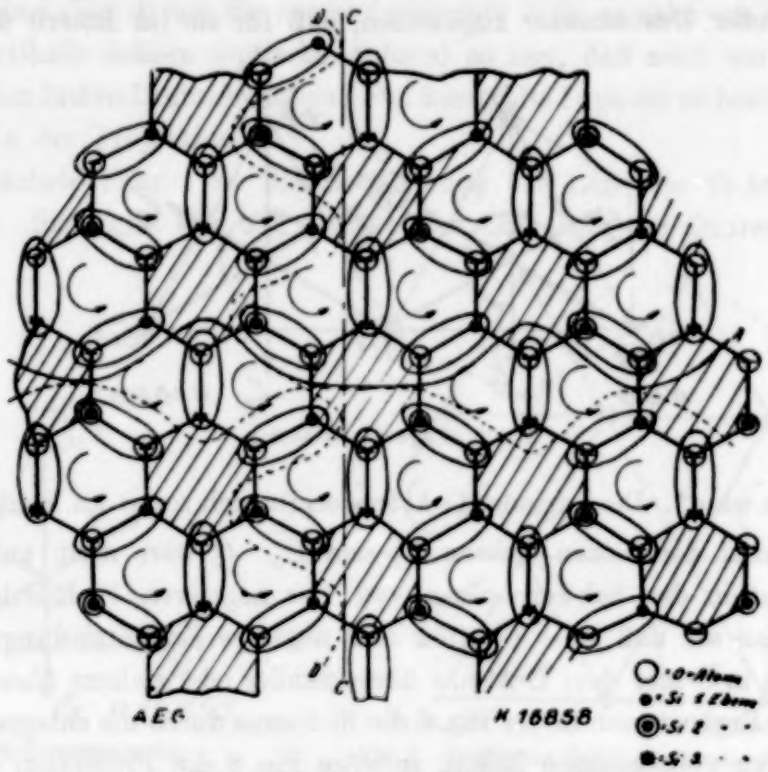


Fig. 8. Projektion der Elementarzelle.

Beim Schneiden der Quarzplatten aus einem Kristall bzw. beim Ätzen einer Platte werden nur immer ganze Zellen oder ganze Gruppen SiO_2 abgetrennt. Die Oberflächen der Platten sind immer, je nach dem Schnitt, den man gemacht hat — senkrecht zur elektrischen Achse oder parallel der elektrischen Achse —, nach außen polar oder nicht polar. Es bleiben an den Oberflächen nur ganze Zellen zurück. In der Fig. 8 ist durch die Linie *A* ein Schnitt senkrecht zur elektrischen Achse angedeutet. Beim

* Siehe A. F. Joffé, Ann. d. Phys. **20**, 919, 1906.

** Das SiO_2-Molekül in fast allen Silikaten (auch in Gläsern und amorphem Quarz) ist durch eine innere Eigenschwingung $\lambda = 8$ bis $9\,\mu$ charakterisiert. Auch der kristalline Quarz hat diese Eigenschwingung.

Sprengen der Zellen, z. B. der Zelle I, II werden zwei ganze „Moleküle" abgetrennt, das dritte „Molekül" würde festbleiben im Verband der in der Plattenoberfläche liegenden, nicht gesprengten Zelle. Würden nur einzelne SiO_2-Gruppen oder nur einzelne Si- oder O-Atome abgesprengt werden, entsprechend der Linie *B*, so müßte die Polarität der Plattenoberfläche wechseln; dies trifft aber für guten brasilianischen Quarz nicht zu. Fig. 8, Schnitt *C* zeigt, daß auch bei einem Schnitt parallel einer elektrischen Achse immer zwei „Moleküle" abgetrennt werden. Wäre es nicht der Fall, so würde die Oberfläche stellenweise polar sein (Schnitt *D*).

Vergleich mit den Strukturbestimmungen durch Messungen mit Röntgenstrahlen. W. L. Bragg und R. E. Gibbs bestimmten die Konstante $a = 4{,}9$ Å, den Abstand zweier Si-Atome in einer Ebene senkrecht zur o. A., und die Konstante $c = 5{,}39$ Å, den Abstand zweier in der Richtung der o. A. übereinander liegender Si-Atome. Da nach ihren Messungen die Elementarzelle des Quarzes drei Si-Atome enthält, so ergibt sich aus a und c, sobald man der Anordnung der Zellen nebeneinander die Projektion Fig. 8 zugrunde legt, der Abstand zweier Si-Atome zu 3,35 Å. Fig. 9 zeigt hier die Projektion bzw. den Aufriß der Si-Atome der so bestimmten Zelle. Der räumliche Abstand der Atome voneinander ab, bc, ca' ist je 3,35 Å. Die Atome liegen in der Richtung der o. A., fortschreitend in parallelen Ebenen, die $c/3$-Abstand voneinander haben. Es ergibt sich durch Messung, daß die Gerade ac, in deren Mitte im Aufriß das Si-Atom b liegt, $= 4{,}65$ Å $= 1{,}395 \cdot a'c$ ist. Ihre Länge ist also fast gleich dem zweifachen Abstand zweier Si-Atome. Da sich die Strecke ac im Raume zusammensetzt aus den gleich langen Strecken ab und bc, so ist ac die Hypotenuse eines rechtwinkligen Dreiecks mit den Katheten ab und $bc = 3{,}35$ Å. In der Quarzzelle stehen also die Richtungen von dem Si-Atom b nach den beiden benachbarten Si-Atomen a und c aufeinander (nahezu) senkrecht. Dieselben Überlegungen gelten auch für die räumlichen Richtungen von c nach b und a' sowie für die beiden vom Atom a und a' ausgehenden Richtungen

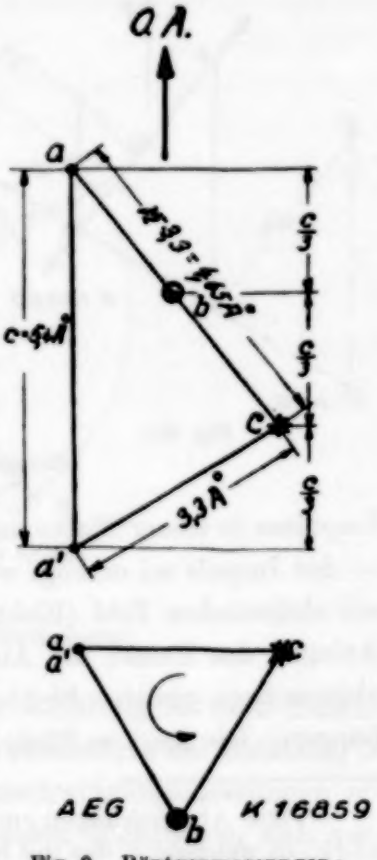


Fig. 9. Röntgenmessungen: Elementarzelle.

nach dem benachbarten Si-Atom. Da jedes der Si-Atome in Fig. 9 auch gleichzeitig einer Nachbarzelle angehört, gilt auch für diese, daß die Richtung von einem Si-Atom nach einem benachbarten Si-Atom senkrecht steht auf den Richtungen nach den anderen benachbarten Si-Atomen, d. h. da auch alle Entfernungen von einem Si-Atom zu den Nachbaratomen einander gleich sind, sagen die Röntgenmessungen ebenso wie die akustischen aus: Die Anordnung der Si-Atome ist angenähert kubisch; die o. A. ist eine Diagonale des Kubus*. Aber noch mehr sagt uns die durch die Röntgenmessung bestimmte Zelle in Fig. 9. Denkt man sich eine Zelle herausgegriffen aus einer senkrecht zu einer elektrischen Achse, z. B. E_1, geschnittenen Quarzplatte (Fig. 10b) und verfolgt das Wandern eines

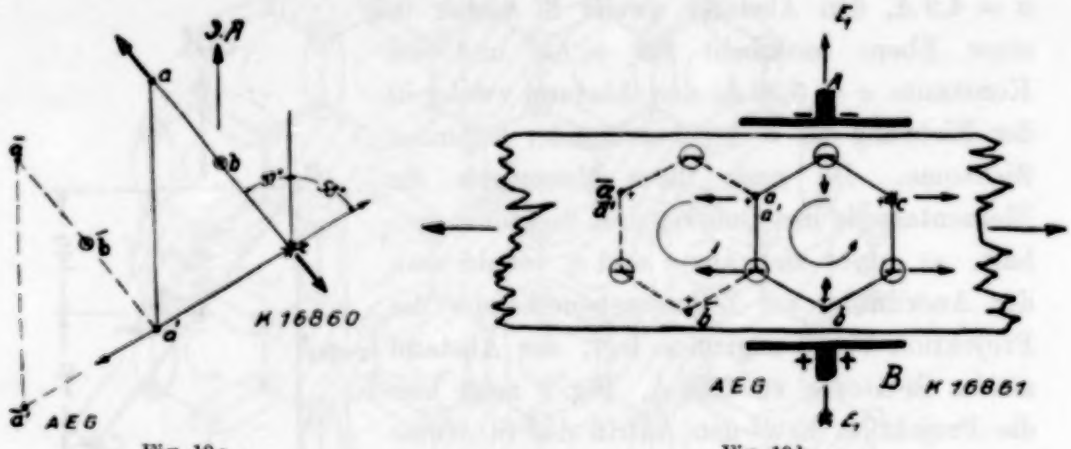


Fig. 10a. Fig. 10b.

Röntgenmessungen. Erregung der Zellen.

Impulses in dieser Platte nach außen (nach rechts und links über die Figur) — der Impuls sei erzeugt wie bei der Erregung einer Platte in Fig. 1 durch ein elektrisches Feld (Elektrode A negativ, B positiv) —, so erhalten bei Anlegen des Feldes die Atome a und c durch das von der Elektrode B abgestoßene positive Si-Atom b in der Plattenebene nach außen Verschiebungen. Die starken Pfeile geben im Aufriß (Fig. 10a) die Richtung dieser

* Die Abweichungen vom rechten Winkel ergeben sich aus dem Viereck $abcb'$, in welchem b' das mit b in derselben c-Ebene liegende Si-Atom der benachbarten Zelle hinter der Zeichenebene ist. Die beiden Diagonalen des Vierecks sind 4,9 und 4,65 Å. Die Abweichung vom rechten Winkel ist $\sim 4^0$. Aus den Versuchen, die Struktur durch die an Quarzscheiben auftretenden Luftströmungen zu bestimmen, könnte aus den Messungen bei der längeren Eigenschwingung — die Messungen sind hier nicht sehr genau — auf eine größere Abweichung vom Kubus, auf einen größeren Winkel zwischen ab und der o. A. (Fig. 9) geschlossen werden. Die Form der Elementarzellen und ihre Lage zueinander bliebe dann zwar unverändert, aber das Verhältnis $a:c$ würde nicht mehr mit den durch die Röntgenmessungen bestimmten Werten übereinstimmen.

Verschiebungen. Andererseits liegen zwischen a und c (Fig. 10b und 10a) die negativen Ladungen der zwei O-Atome. Da sie bei der elektrischen Erregung der Zelle von der negativen Elektrode A abgestoßen werden, erhalten auch die Atome a' und c durch die O-Atome eine Verschiebung, und zwar hat die Komponente in der Plattenebene die Richtung der schwachen Pfeile (Fig. 10b). Die Verschiebung der drei in der Plattenebene liegenden Si-Atome $a\,c\,a'$ wird weitergegeben in der Richtung der Pfeile an die Atome der in der Plattenebene angrenzenden Zellen. Bildet man die in einer Scheibe nebeneinander liegenden Zellen, entsprechend Fig. 10a, ab, so ergibt die Fig. 11 die merkwürdige Tatsache, daß ein Impuls,

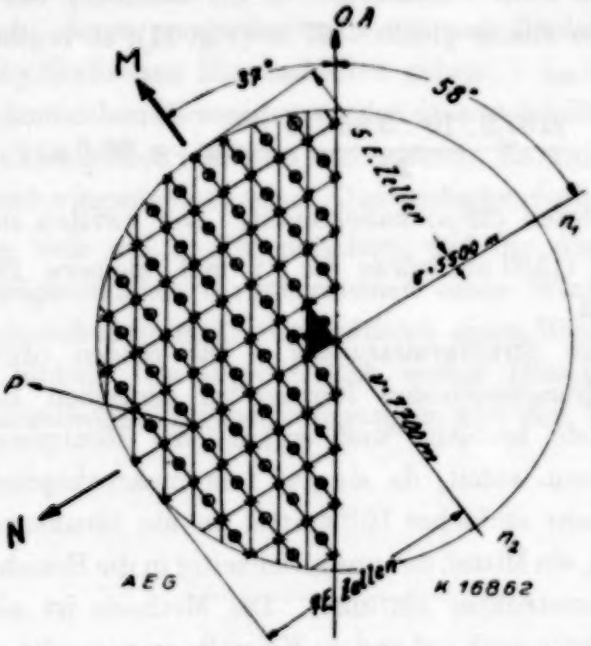


Fig. 11. Röntgenmessungen. Eigenschwingungen.

der in der Mitte einer Zelle erteilt wird, in der Richtung M nach Durchwandern von etwa fünf Zellen den Scheibenrand erreicht, in der Richtung N dagegen nach sieben Zellen, da, wie die Eigenschwingungsmessungen ergeben haben, die Geschwindigkeit V in den beiden Richtungen sich verhält wie $\sqrt{2}:1$. Die Geschwindigkeit des Impulses in Zellen pro Sekunde ist dabei in beiden Richtungen die gleiche. Der Impuls, der von der Mitte ausging, ist also in der Richtung M nach Durcheilen von fünf Zellen am Rande angelangt, derselbe Impuls ist aber erst in der Richtung N nach P gekommen, noch zwei Zellen vom Rande entfernt. Fig. 11 gibt somit einen Überblick über die drei charakteristischsten strukturellen Eigenschaften einer Quarzplatte: 1. das Auftreten zweier Längseigenschwingungen;

2. in den Richtungen der beiden Eigenschwingungen die Gleichheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, wenn man sie in Zellen pro Sekunde rechnet, ihr Verhältnis ist $1:\sqrt{2}$, wenn man sie in cm/sec rechnet; 3. die den zwei Eigenschwingungen zugeordneten unter einem Winkel von 37 und 58° gegen die o. A. geneigten Strukturebenen.

Auf Grund der obigen Betrachtungen kann man einen Übergang aus der Akustik des Atomgitters in das Gebiet der Reststrahlen versuchen, indem man von dem aus vielen Zellen aufgebauten Gitter auf eine einzelne Zelle übergeht*. Nimmt man aus ihr den Abstand zwischen zwei Si-Atomen zu $3{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm und die makroskopische Eigenschwingung in einer Scheibe von 2 cm Durchmesser in der Richtung der durch die zwei Si-Atome gelegten Ebene gleich 2187 m (Fig. 11), so ergibt sich die Reststrahlwellenlänge zu

$$\frac{2187{,}5 \cdot 10^{2} \cdot 3{,}35 \cdot 10^{-8}}{2}\,\text{cm} = 36{,}6\,\mu,$$

was der beobachteten (28 μ) nahekommt. Der zweiten makroskopischen Eigenschwingung (1550 m) würde die $\sqrt{2}$-mal kleinere Reststrahlwellenlänge entsprechen.

Ergebnisse der Strukturmessungen. Die beiden oben behandelten Strukturuntersuchungsmethoden führten zu denselben Resultaten. Die akustische Methode bestätigt und ergänzt die Röntgenuntersuchungen. Diese Methode kann somit, da sie auf rein makroskopischen Messungen basiert, als ein sehr einfaches Hilfsmittel für die Strukturuntersuchungen angesehen werden, ein Mittel, das uns gleichzeitig in die Beziehungen zwischen Akustik und Atomstruktur einführt. Die Methode ist nicht auf Quarz beschränkt; sie dürfte auch auf andere Kristalle angewendet werden können: Man schneidet aus kristallinen Körpern in bestimmten charakteristischen Richtungen Platten und bestimmt die akustischen Eigenschwingungen. Diesen Eigenschwingungen entsprechen Strukturebenen im Kristall. Ihre Richtungen werden bestimmt durch Absuchen der Stellen maximaler Erregung am Rande der Scheiben. Das Verhältnis der Eigenschwingungen gibt eine Beziehung über die Abstände der schwersten Atome in der Einheitszelle.

Zusammenfassung. Im Quarz werden durch hochfrequente Erregungen von senkrecht zu den elektrischen Achsen geschnittenen Scheiben mehrere

* Siehe Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, Berlin, Julius Springer, 1930, S. 315, und die Arbeiten von E. Madelung u. M. Born, Handb. d. Phys. XXIV, S. 389.

akustische Längseigenschwingungen durch Luftströmungen oder Glimmlicht am Scheibenrande festgestellt. Sie sind bestimmten Strukturebenen im Kristall zugeordnet; aus ihnen ergab sich eine angenähert kubische Struktur für das Silicium. Die Lage der O-Atome in der Struktur wird wahrscheinlich gemacht durch Betrachtungen über die Polarität der Elementarzellen und über die Größe ihrer Gitterbausteine. Die Elementarzelle, das kleinste geometrische Gebilde in der Struktur des Quarzes, das alle Symmetrien des makroskopischen Kristalls aufweist, und um das als Kern man sich durch Angliederung und Wiederholung aller in der ersten Zelle vorhandenen Atome und Bindungen die Struktur aufgebaut denken kann, enthält drei in verschiedenen Ebenen liegende „Moleküle" SiO_2, drei Dipole, deren wechselseitige Lage und Bindungen der Quarzstruktur ihre physikalischen Eigenschaften geben.

Durch die akustischen Messungen wurden die aus den Röntgenmessungen bestimmten Strukturgrößen bestätigt und ergänzt. Es ergibt sich aus ihnen, daß zwei Eigenschwingungen in einer Quarzscheibe vorhanden sind, daß ihre Frequenzen sich wie $1 : \sqrt{2}$ verhalten, daß die den höheren Eigenschwingungen zugeordneten Strukturebenen einen Winkel von 37°, die den tieferen Eigenschwingungen zugeordneten einen Winkel von etwa 58° mit der o. A. bilden. Es ergeben sich weiter Dimensionsbeziehungen zwischen den akustischen Eigenschwingungen und den Reststrahlen.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Was ist ein Isolator?

Von **A. Meissner** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1930.)

Quarz als Isolator. — Struktur des Quarzes und des Metalls. — Ionenaufbau des Isolators. — Feststellung des Ionenaufbaus durch Formieren und piezoelektrische Messungen. — Bestimmung von polaren Eigenschaften am amorphen Quarz, Glimmer und an nach Erwärmung im Feld erstarrten Dielektrika. — Wechsel der Polarität des piezoelektrischen Moments.

Im nachfolgenden ist der Versuch gemacht worden, basierend auf den in der vorangehenden Arbeit behandelten Strukturbestimmungen und Arbeitsmethoden, einen Einblick in das Wesen des Isolators zu bekommen. Der hier gemachte Ansatz ist vor allem gedacht als eine Arbeitshypothese für die Technik über das Gebiet der Isolierstoffe, ohne natürlich alle die hier in Betracht kommenden Fragen erschöpfen zu wollen. Ein idealer Isolator sei definiert als ein Körper, durch den keine Ionen und Elektronen hindurchwandern und dessen Atome keine Elektronen nach Art der metallischen Leitung weitergeben können. Von unseren technischen Isolierstoffen kommt kristalliner Quarz, senkrecht zu einer elektrischen Achse geschnitten, diesem idealen Isolator am nächsten*. Der Gitteraufbau des Quarzes enthält Eigentümlichkeiten, die charakteristische Merkmale bei allen Isolatoren zu sein scheinen. Sein Gitteraufbau war gekennzeichnet worden durch den Aufbau aus Elementarzellen. Die Elementarzelle ist gedacht als das kleinste Element in der Struktur, das alle Symmetrien des makroskopischen Kristalls aufweist, und an welcher man ein Bild bekommt von Festigkeit, Drehvermögen, Pyroelektrizität und Piezoelektrizität des Quarzes. Im nachfolgenden wird der Versuch gemacht, an der Elementarzelle auch ein Bild zu bekommen von den charakteristischen Merkmalen, die den Quarz zum Isolator machen. Die Elementar-

---

* Sein spezifischer Widerstand ist $\sim 3 \cdot 10^{16}$ (Paraffin 10^{16}, Glas $10^{11} - 10^{15}$). Nach E. Möller, Arch. f. Elektr. **15**, 16, 1925, beträgt der Verlustwinkel bei $2 \cdot 10^6$ Perioden bei

kristallinem Quarz	$0{,}85 \cdot 10^{-4}$
bestem Paraffin	$2 \cdot 10^{-4}$
Glas	$3{,}5 \cdot 22 \cdot 10^{-4}$
Porzellan	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
Hartpapier	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$

zelle war, entsprechend der Fig. 1, dadurch gekennzeichnet worden, daß sie von einem engmaschigen Gitter von abwechselnd nebeneinander liegenden positiven und negativen Ionen eingehüllt ist, die durch Haupt- und Nebenvalenzen ein festes Netz von miteinander verketteten Dipolen bilden. Diese Anordnung der Ionen der Quarzelementarzelle und in den sich an die Elementarzelle angliedernden Zellen ist das Charakteristikum für den Quarz als Isolator und wird vermutet, daß die hier anscheinend sehr hochwertigen Bindungen und geschlossenen Felder zwischen den Ionen ein Merkmal für alle guten Isolatoren sind. Im Gegensatz zu der Struktur

Fig. 1. Quarz. Elementarzelle.

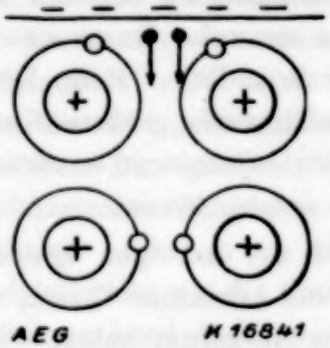


Fig. 2. Metall.

des Isolators (Fig. 1) ist die Struktur des Metalls (Fig. 2) dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Atomgitter, aus Ionen, aufgebaut ist, zwischen denen keine Bindungen und Felder bestehen, und bei denen die Elektronen von den Atomen weitergegeben werden können.

Aus der in Fig. 1 gegebenen Elementarzelle des Quarzes erkennt man ein weiteres Charakteristikum des idealen Isolators: die polaren Achsen. Dem positiven Ion auf der einen Seite der Zelle entspricht ein negatives Ion auf der anderen. Den drei Ionenpaaren entsprechen drei polare Achsen. An sich sind die polaren Achsen nicht das Charakteristikum des Isolators, sondern das Charakteristikum ist das Vorhandensein nebeneinander liegender festgebundener positiver und negativer Ionen; aber die polaren Achsen geben uns erst die Möglichkeit, das Vorhandensein dieser Ionen und ihre wechselnde Polarität, das Ionengitter am makroskopischen Kristall nachzuweisen. Ihr Nachweis erfolgt durch einfache piezoelektrische Messungen mit dem Röhrenvoltmeter (oder Elektrometer). Es scheint allgemein zu gelten, daß die guten technischen Isolatoren entweder pyro- oder piezoelektrisch sind oder durch geeignete Behandlung dazu gebracht werden können.

In der Reihe der technischen Isolierstoffe steht dem kristallinen Quarz am nächsten der amorphe Quarz. Er unterscheidet sich bei gleicher

chemischer Zusammensetzung von ihm dadurch, daß er isotrop ist, daß er keine Hauptachsen, keine polaren Achsen und kein optisches Drehvermögen hat. Um an ihm die den Isolierstoff charakterisierenden Eigenschaften (siehe Definition in der Einleitung) feststellen zu können, wird er zerkleinert. Bringt man das amorphe Pulver in ein elektrisches Feld, so lassen sich die meisten Teilchen „ausrichten". Sie sind Komplexe (Bezirke), die den Charakter von zusammenhängenden polaren Einheitszellen haben. Im Felde suchen sie sich mit ihren Achsen parallel zum Felde zu stellen. Man erkennt die Ausrichtung am Auftreten eines Pyromomentes bei Erwärmung der Teilchen nach dem Ausrichten*. Es ergibt sich somit, daß der amorphe Quarz aus den gleichen Elementarzellen aufgebaut ist wie der kristalline. Beim Zusammenschmelzen sind die Zellen bzw. zusammenhängende größere Komplexe von Zellen gegeneinander aus ihren parallelen Achsenlagen so verschoben worden, daß ein nach außen amorphes Gefüge entstanden ist.

Daß der amorphe Quarz genau so aus Elementarzellen aufgebaut ist wie der kristalline Quarz, sieht man auch daran, daß beide das gleiche ultrarote Spektrum haben. Die Reststrahlen liegen bei beiden auf denselben Wellenlängen bei 8 bis 9 μ, bei 21 μ und bei 26 bis 27 μ (Reflexionsmethode Ord.-Strahl**). Die Eigenwelle 8 bis 9 μ kann der Atomgruppe SiO_2 zugeschrieben werden, da sie sich in allen Verbindungen, auch den meisten Gläsern, welche diese Atomgruppe enthalten, wiederfindet. Sie bezieht sich offenbar auf die inneren Schwingungen (O_2 gegen Si) im SiO_2-Molekül. Die Eigenschwingungen 21 und 27 μ sind die äußeren Schwingungen, die Schwingungen der Gitterbausteine gegeneinander. Sie lassen erkennen, daß die beiden Quarzarten dieselbe Gitterstruktur haben.

Außer Quarz besitzen wir keinen chemisch einfachen technischen Isolierstoff***. Sie alle haben einen sehr komplizierten Aufbau und bestehen

---

* Bei Erwärmung auf 145° verhält sich der Pyrokoeffizient des kristallinen, im Felde ausgerichteten Quarzpulvers zu demjenigen des amorphen wie 17,3 : 11,2. Die Teilchengröße war 0,15 bis 0,2 mm. Siehe A. Meissner u. R. Bechmann, ZS. f. techn. Phys. **7**, 430, 1928.

** Cl. Schaefer, Das ultrarote Spektrum, S. 319. Berlin 1930.

*** Die hier noch in Frage kommenden einfachen Isolierstoffe wären Schwefel und Diamant. Aber auch diese können nach R. Auerbach als Verbindungen aufgefaßt werden, welche, entsprechend dem obigen Bauschema des Isolierstoffs, zusammengesetzt sind aus sechswertig positivem und zweiwertig negativem Schwefel bzw. aus vierwertig positivem und vierwertig negativem Kohlenstoff. Auch wenn man den Bau des Diamanten (bzw. des Schwefels) nicht so streng heteropolar annimmt, sondern homöopolar, so treten in letzterem Falle „gemeinsame Elektronen" an die Stelle der negativen Sauerstoffionen des Quarzmodells

aus einer großen Zahl von Atomen, meist aus mehr als 20. Im nachfolgenden ist der Versuch gemacht worden, nachzuweisen, daß man an den meisten von ihnen trotz ihres komplizierten Aufbaues doch die am Quarz gefundenen, den Isolierstoff charakterisierenden Merkmale feststellen kann: den Aufbau aus nebeneinander liegenden positiven und negativen Ionen und das Vorhandensein polarer Achsen, entsprechend den am Umfang des Moleküls bzw. Einheitselements einander gegenüberliegenden positiven und negativen Ionen. Direkt kann man diese Isolierstoffcharakteristika an ihnen nicht feststellen, da die Isolierstoffe in ihrem Normalzustand isotrop sind. Man muß sie vor der Untersuchung einer Vorbehandlung, ähnlich der beim amorphen Quarz angewendeten, unterziehen, man muß sie vorher ausrichten, sie „formieren". Die Stoffe werden zunächst durch Erwärmung in den flüssigen Zustand gebracht, dadurch erhalten ihre Moleküle und Molekülkomplexe freie Beweglichkeit. Bringt man sie dann unter die Einwirkung eines elektrischen Feldes, so werden sie ausgerichtet — denn wie oben angenommen — haben die Moleküle polare Achsen. Hier hätte natürlich jedes Molekül nicht wie die Elementarzelle des Quarzes nur drei polare Achsen, entsprechend drei Ionenpaaren am Umfang, sondern viele Achsen, da eine große Zahl von positiven und negativen Ionen (abwechselnd) an seinem Umfang liegen werden und je zwei am Umfang einander gegenüberliegende Ionen verschiedenen Vorzeichens einer Achse entsprechen müßten. Es soll aber hier keineswegs behauptet werden, daß eine ringförmige Anordnung der Atome an der Moleküloberfläche bei allen Isolatoren zutrifft. Sind solche polare Achsen vorhanden, dann kann angenommen werden, daß sich im elektrischen Felde (2 bis 30000 Volt/cm) das frei bewegliche Molekül so einstellt wie ein Quarzteilchen beim Formieren (Fig. 3 und 4). Wirkt das Feld auch während des Erstarrens auf den Isolierstoff ein, so verbleiben die Molekülkomplexe in der Stellung, die ihnen das elektrische Feld im flüssigen Zustand gegeben hat. Im festen Zustand ist dann die formierte Platte, entsprechend der gleichsinnigen Polarität ihrer Moleküle, polar; sie ist piezoelektrisch wie eine Quarzplatte. Wie bei der Quarzplatte würde durch Druck auf die Platte das in der Achse des Strukturelements liegende positive

---

und ergeben zusammen mit den C-Atomen ebenfalls die für den Isolierstoff charakteristischen geschlossenen elektrischen Felder.

Das Schema des Isolierstoffs, angewendet auf das Strukturmodell des Graphits, läßt erkennen, warum der Graphit im Gegensatz zum Diamant leitend ist. Es ergeben sich hier auch, unter Berücksichtigung der Durchsichtigkeit des Quarzes, Erklärungsmöglichkeiten dafür, warum Diamant durchsichtig, Graphit undurchsichtig ist.

Ion nach innen verschoben werden (Fig. 4 punktiert). Dadurch und durch die Gesamtwirkung aller in dieser Art in der Platte verschobenen Ionen zeigt das an der Elektrode angeschlossene Elektrometer eine negative Ladung an. Die Annahme, daß die Moleküle des Isolierstoffes genau so wie beim Quarz aus positiven und negativen Ionen aufgebaut sind, hat ihre Stütze in dem experimentellen Nachweis von polaren Achsen, von Piezoelektrizität an den formierten Platten. Es treten an solchen Platten sehr starke Piezowirkungen auf, stärkere als an Quarzplatten.

Ein sehr geeigneter Isolierstoff für den Nachweis der Formierung ist Asphalt. Es wird Asphaltpulver zwischen zwei Kupferfolien zum Schmelzen

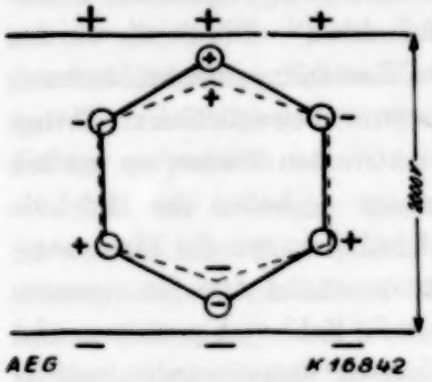


Fig. 3. Formieren von Quarz.

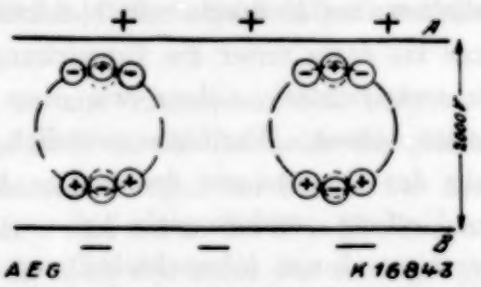


Fig. 4. Formieren eines Isolierstoffes.

gebracht, während gleichzeitig zwischen beiden Folien eine Spannung von 2000 Volt liegt. Nach dem Erkalten hat die formierte Asphaltplatte ein piezoelektrisches Moment*, welches sich zu dem des Quarzes oft verhält wie 50 : 1. Nach Jahren zeigte das Moment in dieser Art hergestellter Platten keine Veränderung, abgesehen von einem kleinen Abfall bald nach der Herstellung. Eine Stütze der Annahme, daß das permanente Piezomoment des formierten Asphalts nur durch den Aufbau der Moleküle aus Ionen und ihrer Formierung und nicht etwa durch irgendwelche andere, vom äußeren Felde beim Formieren erzeugte permanente Ionen verursacht ist, ist der folgende Versuch**: Asphaltpulver wird, wie beim Formierungsversuch, auf eine dünne Metallelektrode gestreut und zum Schmelzen gebracht (es wird keine zweite Elektrode aufgelegt). Nach dem Erstarren zeigt die Platte bei Druck ein Piezomoment wie die formierte Platte; der Asphalt kann also auch ohne jedes äußere Feld rein thermisch formiert

* Ausgedrückt durch die Ladung auf der Elektrode in elektrostatischen Einheiten für 1 cm² bei 1 kg Druck.

** Die Versuche wurden gemeinsam mit Herrn R. Bechmann im Telefunken-Laboratorium durchgeführt.

werden. Entsprechend der obigen Definition des Isolierstoffes und seiner Moleküle würde das hier beobachtete Piezomoment in der Art zu erklären sein, daß durch die Erwärmung in den Molekülen bzw. Molekülkomplexen, ebenso wie im Quarz bei der Erwärmung, starke Pyromomente erregt werden. Die Komplexe wirken durch sie aufeinander ein, stellen sich, da sie im flüssigen Zustand frei beweglich sind, mit ihren Achsen parallel und ordnen sich gleichzeitig, von der Metallelektrode aus beginnend, in Ketten an. Beim und nach dem Erstarren bleiben die Molekülachsen ausgerichtet. Das thermisch erzeugte Pyromoment einer Asphaltplatte ist meist etwas schwächer als das einer formierten und klingt nach Tagen bzw. Wochen ab. Der Richtungssinn des Momentes hängt zum Teil von der Metallunterlage ab, zum Teil ist er nicht eindeutig, d. h. beim selben Stoff kann man verschiedene Polaritäten feststellen und auch auf derselben Platte Stellen mit positivem und solche mit negativem Moment.

Die Wirkung des Piezomomentes nach außen wird durch zwei Erscheinungen oft gestört:

1. Es können Ladungen aus den Elektroden in den Isolierstoff übergehen:

2. Durch das elektrische Feld werden im Isolierstoff, insbesondere im flüssigen, elektrolytische Ionen ausgelöst, die an der positiven Elektrode eine negative, an der negativen Elektrode eine positive Raumladung erzeugen*.

Das Übertreten von Ladungen aus der Elektrode beobachtet man an Stoffen mit sehr geringer elektrischer Leitfähigkeit. Schon ganz kleine Ladungen, die aus den Elektroden einwandern, genügen hier, wie die Pyroversuche am Quarz und Turmalin zeigten, um das Moment in seiner Wirkung nach außen auf Null zu bringen bzw. ihm entgegengesetzte Polarität zu geben**. Charakteristisch für diese Gruppe von Isolierstoffen ist Glimmer. Besonders, wenn man ihn erwärmt und ihn unter Spannung (40 bis 60000 Volt/cm) erkalten läßt, so wandern aus der Elektrode in die durch die Wärme erweiterten Hohlräume seiner Oberfläche Ladungen ein (Fig. 5). Sie dringen wegen der hohen Isolationsfähigkeit des Glimmers nicht in die inneren Glimmerschichten. Das Potential der Ladungen ist angenähert das der Elektrodenoberfläche. Nach der Abkühlung, wenn sich die Hohlräume wieder geschlossen haben, bleiben die Ladungen in der Oberfläche. Man kann sie hier, je nach der Glimmersorte, noch nach langer Zeit, noch

* Siehe S. Mikula, ZS. f. Phys. **32**, 476, 1925; M. Eguchi, Phil. Mag. **49**, 178, 1925.

** A. Meissner u. R. Bechmann, ZS. f. Phys. **7**, 185, 1928.

nach einem halben Jahre feststellen. Untersucht man die Glimmerplatte auf Piezoelektrizität mit dem Elektrometer, so wird durch Druck auf eine aufgelegte Elektrode (Fig. 6) die positive Oberflächenladung der Elektrode genähert, es entsteht auf ihr negative, am Elektrometer positive Influenzelektrizität*.

Die zweite Störerscheinung, Erzeugung von Raumladungen an den Elektroden durch elektrolytische Ionen, findet man bei Dielektrika mit Leitfähigkeit, insbesondere bei solchen, die durch Erwärmen und Schmelzen leitfähig geworden sind. In der Nähe der Elektrode werden durch das Feld Ionen (dissoziierte Ionen) angesammelt. Sie erzeugen an der positiven

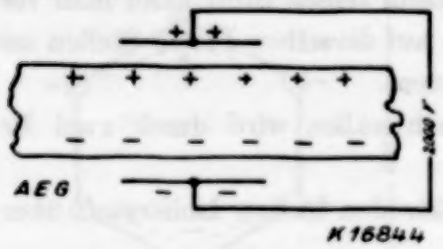


Fig. 5. Glimmer im Feld.

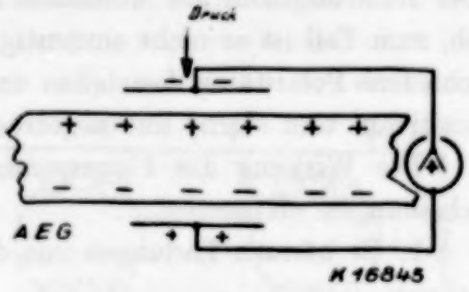


Fig. 6. Glimmer im Druck.

Fig. 7. Dielektrikum flüssig im Feld.

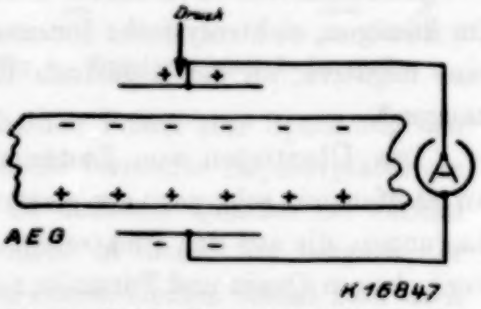


Fig. 8. Dielektrikum erstarrt bei Druck.

Elektrode eine negative Raumladung, an der negativen eine positive (Fig. 7). Nach dem Erstarren des Stoffes hört die Leitfähigkeit auf, die Raumladungen bleiben aber zunächst bestehen. Wird nach Entfernung des äußeren Feldes durch den Druck die Elektrode *A* den Ladungen an der Oberfläche (Fig. 8) genähert, so entsteht eine erhöhte Influenzwirkung auf der Elektrode, das Elektrometer zeigt negative Elektrizität an, also gerade die umgekehrte Ladung wie bei Druck auf die formierte Glimmerplatte.

Die Raumladungen üben einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung des Momentes im Innern eines flüssigen Isolierstoffes aus. Das Feld der

* Man kann in dieser Art ein sehr wirksames Kondensatormikrophon (minimaler Luftspalt) ausbilden.

Raumladung scheint hier stärker zu sein als das äußere Feld; denn nur so läßt sich erklären, daß der Richtungssinn des resultierenden Momentes in den formierten Platten gerade umgekehrt ist wie in den Platten, die durch das äußere Feld direkt formiert worden wären (Fig. 9). Der umgekehrte Richtungssinn des Momentes ergibt sich aber, wenn man annimmt, daß die Moleküle durch das Raumladungsfeld formiert werden und zunächst nicht vom äußeren Felde beeinflußt sind. Dann würden sich also die Molekülachsen unter dem Einfluß des Raumladungsfeldes so einstellen wie die Quarzelementarzelle in der Fig. 3. Nach dem Erstarren gleichen

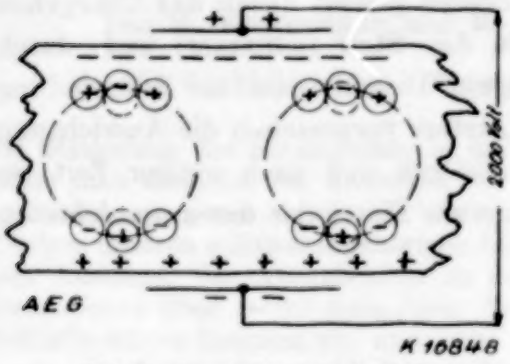


Fig. 9. Formieren von Asphalt.

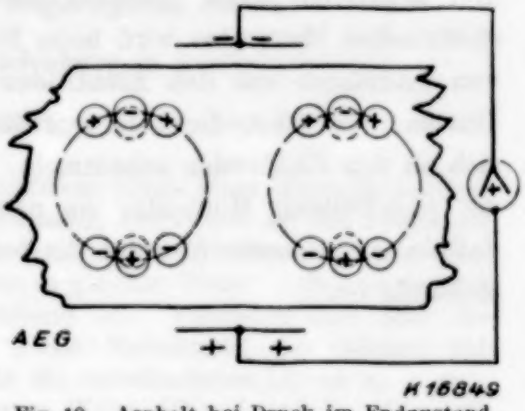


Fig. 10. Asphalt bei Druck im Endzustand.

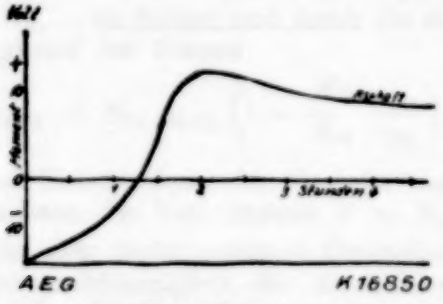


Fig. 11. Verlauf des Piezomomentes nach dem Formierep.

sich die positiven und negativen Raumladungen wieder aus (oft erst nach 5 bis 24 Stunden). Nach dem Verschwinden der Raumladungen ist die Polarität der Platte nur durch die ausgerichteten Molekülmomente bedingt. Im Endzustand ist also die Platte bei Druck auf der Seite positiv, an welcher beim Formieren die positive Elektrode lag (Fig. 10). Das Moment hat beim Asphalt den in Fig. 11 angegebenen zeitlichen Verlauf.

Dieselben Eigenschaften wie der Asphalt haben die meisten Isolierstoffe, die durch Erwärmung flüssig werden. Sie unterschieden sich meist nur durch die oft geringe Beständigkeit ihres Momentes und durch den Zeitpunkt, wann ihr Moment die Polarität wechselt.

Zusammenfassung. Es wird versucht, aus der Struktur des Quarzes die Eigentümlichkeiten herauszuschälen, die ganz allgemein den Isolator zu charakterisieren scheinen: Aufbau seiner Zellen aus nebeneinander liegenden positiven und negativen Ionen, die eine hochwertige Bindung miteinander haben. Das zweite Charakteristikum der hier betrachteten Isolierstoffe sind polare Achsen. Sie ermöglichen den Nachweis der positiven und negativen Ionen am makroskopischen Kristall und formierten Isolierstoff durch piezoelektrische Messungen. Es wird gezeigt, wie durch Formieren der Isolierstoffe der Nachweis der Polarität und des Aufbaues aus positiven und negativen Ionen gebracht werden kann. Die Wirkung des piezoelektrischen Momentes wird beim Formieren gestört durch das Übergehen von Ladungen aus den Elektroden in den Stoff (Glimmer) und durch Dissoziationsionen, die beim verflüssigten Dielektrikum als Raumladung sich an den Elektroden ansammeln. Letztere verursachen die Ausrichtung der molekularen Momente, sie neutralisieren sich nach einiger Zeit, so daß das permanente Moment der formierten Platte das der ausgerichteten Moleküle ist.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut
für physikalische und Elektrochemie.)

Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase.

V. Teil*.

Negative Dispersion in angeregtem Neon**.

Von **H. Kopfermann** und **R. Ladenburg** in Berlin-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1930.)

Bei Steigerung der Stromdichte in der positiven Säule einer Neon-Entladung findet man zunächst ein Ansteigen der anomalen Dispersion an den rotgelben s-p-Linien, gemessen durch die Werte $\mathfrak{N}$, und zwar verhalten sich alle zum gleichen unteren s-Zustand gehörigen Linien in gleicher Weise — dies entspricht dem Ansteigen der Atomdichten im s-Zustand N_s. Vermehrt man aber die Stromdichte über $\sim 0{,}1$ Amp./qcm (bei 1 mm Neondruck), so nehmen die $\mathfrak{N}$-Werte wieder langsam ab, und zwar für die verschiedenen Linien $s_5 - p_{10}$, p_9, p_8 . . . bis p_2 in merklich verschiedener Weise (Fig. 4 und 5). Dies ist durch das allmähliche und verschieden starke Anwachsen der Atomdichten in den p-Zuständen, $N_{p_{10}}$, N_{p_9} ... zu deuten und durch die dadurch hervorgerufene „negative Dispersion" gemäß der Formel

$$\mathfrak{N}_{s_5 p_k} = N_{s_5} f_{s_5 p_k} \left(1 - \frac{N_{p_k}}{N_{s_5}} \frac{g_{s_5}}{g_{p_k}}\right).$$

Diese Deutung wird durch Untersuchung der „Umkehr" der Neonlinien bestätigt, die ein ähnliches Anwachsen des Verhältnisses $V = N_{p_k}/N_{s_5} \cdot g_{s_5}/g_{p_k}$ zeigt. Aus den Messungen läßt sich unter gewissen theoretisch näher begründeten Annahmen über die Stromabhängigkeit der Atomdichte im s_5-Zustand das Verhältnis V und der Anstieg der N_{p_k}-Werte mit dem Strom berechnen (Fig. 6). Bei dem größten bisher erreichten Strom von 700 mA in einem 0,8 cm weiten Rohr nähern sich die N_p-Werte einem „Sättigungswert", es scheint sich ein statistisches Gleichgewicht zwischen den Atomdichten in den verschiedenen Zuständen und den anregenden und vernichtenden Elektronen auszubilden. Definiert man die zu den s- und p-Zuständen gehörige spezifische Temperatur Θ durch die Formel

$$\ln V_{p\,s} = -\frac{E_p - E_s}{k\ \Theta_{s\,p}} = -\frac{h\,c}{k\ \lambda_{s\,p}} \frac{1}{\Theta_{s\,p}},$$

* Teil I, II, III und IV der U. a. D. siehe ZS. f. Phys. **48**, 15, 26, 51 u. 192, 1928. Sie werden hier als U. a. D. I . . . IV zitiert.

** Ein Teil der in vorliegender Mitteilung dargestellten Versuche und Überlegungen wurde bereits in dem Haber-Band der ZS. f. phys. Chem. (A) 375, 1928 veröffentlicht.

so ergeben die Messungen für die verschiedenen p-Zustände (p_{10}, p_9, p_8, p_6 und p_4) beim maximalen Strom und bei 1 mm Druck den innerhalb der Meßfehler gleichen Wert von $\sim 23000^0$. Der Absolutwert der Atomdichte N_{s_5} läßt sich auf Grund des f-Summensatzes abschätzen, so daß man für die Anregung dieses Zustandes aus dem Normalzustand p_0 eine spezifische Temperatur $\Theta_{p_0 s_5}$ berechnen kann; sie ergibt sich zu 18100^0 bis 21500^0, also nur wenig kleiner als der obige Mittelwert $\Theta_{s_5 p_k}$, obwohl $V_{s_5 p_0}$ etwa $^1/_{10000}$ der Werte $V_{p_k s_5}$ beträgt. Vermutlich besteht hier ein Zusammenhang mit Langmuirs „Elektronentemperatur" und mit der nahezu Maxwellschen Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten der positiven Säule.

1. In Teil I der U. a. D. hat der eine von uns gezeigt, daß der Verlauf des Brechungsquotienten eines Gases in der unmittelbaren Umgebung einer Absorptionslinie λ_{kj}, aber außerhalb des Absorptionsgebietes darstellbar ist durch die Formel*

$$n-1=\frac{\varepsilon^2}{4\pi c^2 m}\frac{\lambda_{kj}^3}{\lambda-\lambda_{kj}}N_j f_{kj}\left(1-\frac{N_k}{N_j}\frac{g_j}{g_k}\right)\equiv\frac{\varepsilon^2}{4\pi c^2 m}\frac{\lambda_{kj}^3}{\lambda-\lambda_{kj}}\cdot\mathfrak{N}_{kj}. \quad (1)$$

Die Indizes j und k beziehen sich auf die beiden Quantenzustände (j ist der energetisch tiefere, k der höhere), die der Absorptionslinie λ_{kj} zugeordnet sind, N_j und N_k sind die Atomdichten dieser Zustände, g_j und g_k die zugehörigen statistischen Gewichte und f_{kj}, die „Stärke" dieser Linie, hängt mit dem Einsteinschen Koeffizienten der Übergangswahrscheinlichkeit A_{kj} durch die Beziehung

$$f_{kj}=A_{kj}\frac{g_k}{g_j}\frac{mc^3}{8\pi^2\varepsilon^2\nu_{kj}^2}=A_{kj}\frac{g_k}{g_j}\frac{\tau_{kj}}{3} \quad (2)$$

zusammen. Das in der Klammer der Gl. (1) mit negativem Vorzeichen auftretende Verhältnis

$$V_{kj}\equiv\frac{N_k}{N_j}\frac{g_j}{g_k}$$

rührt von dem Gliede der „negativen Dispersion" her, das, von Kramers theoretisch abgeleitet, der „negativen Absorption" (oder der erzwungenen Emission) der Theorie der Wärmestrahlung, also dem Gliede -1 der Planckschen Strahlungsformel entspricht*. Am Schluß von Teil I wurde auch dargelegt, daß ein experimenteller Nachweis dieser negativen Dispersion bei angeregten Gasen wie He und Ne bei genügend starker Anregung möglich sein müsse: die Anregung muß nämlich so stark sein, daß das im allgemeinen kleine Verhältnis der Atomdichten N_k/N_j zweier miteinander kombinierender Zustände einen genügend großen Wert erreicht. Dies ist

* Eine einfachere Ableitung der vollständigen Formel für $\mathfrak{N}$ mit dem negativen Glied findet sich im Anhang der folgenden Abhandlung U. a. D. VI.

uns in der Tat bei Fortsetzung unserer Versuche über die a. D. des Neons bei größeren Stromdichten gelungen; hierüber wird im folgenden berichtet.

2. Änderung der a. D. an den Neonlinien mit wachsendem Strom. In Teil II der U. a. D. hatten wir gefunden, daß der Betrag der a. D. an den im Gelb-Rot liegenden Absorptionslinien des Neons, gemessen nach der Hakenmethode von Roschdestwensky durch die Werte von $\mathfrak{N}_{kj}$, mit steigendem Strom erst schnell und dann immer langsamer bis zu einer Art Sättigung bei 50 bis 60 mA ansteigt. Diese Absorptionslinien entsprechen den Übergängen von den tieferen, metastabilen s_5- und s_3-Zuständen bzw. dem „quasimetastabilen" s_4-Zustand zu den energetisch höheren $p_{10} \ldots p_1$-Zuständen (vgl. das in Fig. 1 dargestellte Termschema des Neons). Uns interessieren im folgenden vor allem die Erscheinungen an den vom s_5-Zustand ausgehenden Linien. Der Anstieg einiger dieser Linien (6402, $s_5 p_9$; 6143, $s_5 p_6$; 5945, $s_5 p_4$) mit wachsendem Strom bis 50 mA ist in Fig. 2 (nochmals) dargestellt, und zwar in einer Röhre von 0,8 mm Durchmesser bei einem Druck von 1 mm Neon. Wir haben bei diesen und den im folgenden beschriebenen Versuchen ein etwas engeres Rohr als früher benutzt, da in diesem der Potentialgradient größer als in den früher benutzten weiteren Röhren ist und da wir erwarteten, auf diese Weise schnellere Elektronen und daher eine stärkere Anregung der höheren p-Zustände zu bekommen. Es scheint nach den in Fig. 2 dargestellten Versuchen, daß bei 50 mA die „Sättigung" noch nicht ganz erreicht ist (daß „Sättigung" unter diesen Bedingungen erst später eintritt als bei unseren früheren Versuchen, erklärt sich durch den niedrigeren Druck; siehe U. a. D. II, 6). Diese Sättigung und der ganze Anstieg bezieht sich, wie wir in Teil II zeigten, auf den entsprechenden Anstieg und die Sättigung der s_5-Atome. Denn wenn man die Kurven der Fig. 2 für die verschiedenen s_5-Linien auf gleichen Maßstab bringt, decken sie sich innerhalb der Meß-

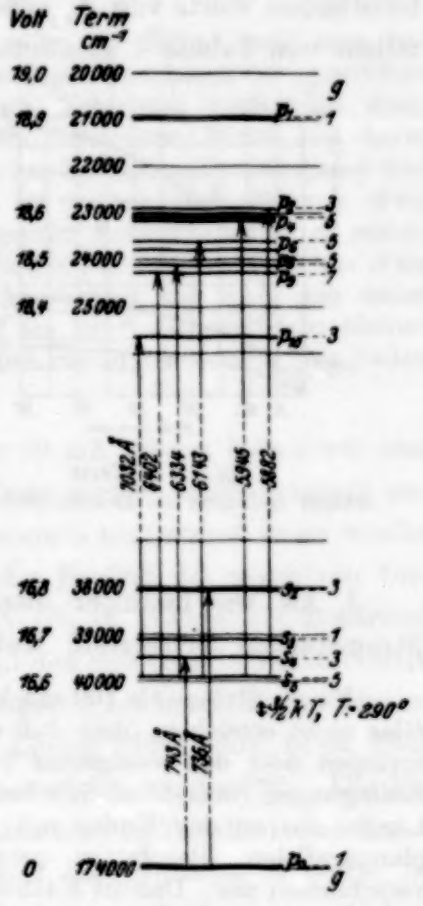


Fig. 1.
Termschema der $s_5 p_k$-Linien des Neon.

fehler in ihrem ganzen Verlauf (vgl. Fig. 3). Es muß also die allen s_5-Linien gemeinsame Atomdichte im unteren Zustande N_{s_5} sein (vgl. Gl. 1), die die Änderung der Kurven mit dem Strom bewirkt; das *stromunabhängige* Verhältnis der gemessenen Beträge der a. D. der verschiedenen Kurven ist offenbar das Verhältnis ihrer f_{kj}-Werte, die die für jede Linie charakteristischen Werte von A_{kj} und g_k enthält; sie sind in den letzten Vertikalreihen von Tabelle 1 zusammengestellt*.

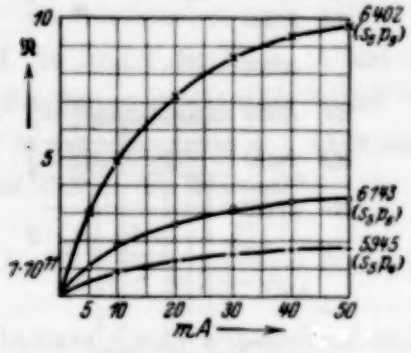


Fig. 2. $\mathfrak{R}$-Werte einiger s_5-Linien bei kleinen Strömen.

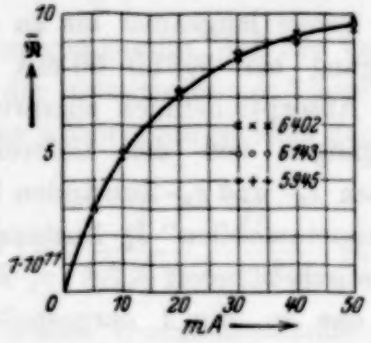


Fig. 3. Reduzierte $\mathfrak{R}$-Werte bei kleinen Strömen.

3. Als wir nunmehr diese Versuche mit immer weiter wachsenden Stromstärken fortsetzten, traten neue Erscheinungen auf.

Höhere Ströme als 100 mA lassen sich mit den früher benutzten Röhren aus Glas nicht erreichen, ohne daß die Röhren angegriffen werden und schließlich springen oder daß wenigstens Verunreinigungen entstehen, die die Anregungsbedingungen verändern. Wir benutzten deshalb ein Rohr aus Quarz von 80 cm Länge, das an den Enden mit Kühlmänteln versehen und mit aufgekitteten planparallelen Glasplatten geradeso wie die früher benutzten Glasröhren verschlossen war. Das die Kathode tragende Glasrohr war mit einem Quarzglasübergang** an die Quarzröhre seitlich angeschmolzen. Die Anode bestand aus einem Nickelzylinder, dessen Zuleitungsdraht in ein enges Quarzrohr eingekittet war. Zum Schutz der Kittung wurde das Ende dieses Rohres mit Wasser gekühlt. Die Kathode bestand aus einem Nickelhohlzylinder von $\sim$ 700 qcm Oberfläche, der an die Zuleitungsdrähte eines Lampenfußes angenietet war. Um diese Elektrode zu entgasen, wurde sie stundenlang mit Strömen bis 900 mA bei möglichst niedrigem Neondruck belastet, so daß das Nickelblech hellrotglühend wurde. Dann konnten Messungen bis 400 mA ausgedehnt werden, ohne daß sich störende Mengen fremder Gase, speziell H_2, entwickelten***. Wenn man das

---

* Die relativen A_{kj} sind rund 10% kleiner, als wir früher fanden (U. a. D. III, Tabelle 6), doch liegt dieser Unterschied innerhalb unserer Meßgenauigkeit.

** Solche „Schachtelhalme" von 10 bis 15 mm lichter Weite wurden von Schott, Jena, bezogen.

*** In U. a. D. II, S. 33, ist der Einfluß geringer Wasserstoffmengen auf die a. D. näher untersucht.

Neongas über glühendes CuO zirkulieren läßt (vgl. U. a. D. VI, 2), kann man noch weit höhere Ströme benutzen, ohne daß in der Entladungsbahn H-Linien auftreten; so konnten mit der zur Verfügung stehenden Gleichstrommaschine die Messungen bis 700 mA ausgedehnt werden. Ferner war es für reproduzierbare Ergebnisse notwendig, den Gasdruck bis auf 0,1 mm und die Temperatur des Gases nach Möglichkeit konstant zu halten*; letzteres wurde durch Einbettung des Rohres von 80 cm Länge in eine Metallwanne erreicht, die von laufendem Wasser durchflossen wurde.

Zur Beurteilung der Anregungsverhältnisse in der Röhre muß man berücksichtigen, daß trotz des anscheinend gleichmäßigen Leuchtens der „positiven Säule" im Entladungsrohr tatsächlich laufende Schichten vorhanden sind, Man kann diese laufenden Schichten leicht in bekannter Weise mit einem rotierenden Spiegel untersuchen. Unter den von uns benutzten Verhältnissen war ihre Geschwindigkeit bei 100 mA etwa $3 \cdot 10^4$ cm/sec, bei 400 mA etwa $9 \cdot 10^4$ cm/sec; der Abstand aufeinander folgender Schichten war im ersten Fall etwa 5 cm, im zweiten Fall etwa 8 cm, die Breite des dunklen Teils war etwa gleich der des leuchtenden Teils. Da die Lebensdauer der s_5-Atome unter unseren Versuchsbedingungen sicherlich kleiner als 10^{-4} sec, vielleicht kleiner als 10^{-5} ist **, ist anzunehmen, daß sie wesentlich nur in den leuchtenden Teilen der Schichten vorhanden sind.

4. Bei Steigerung der Stromstärke über 50 mA hinaus haben wir nun folgende Erscheinung beobachtet: die $\mathfrak{N}$-Werte steigen noch langsam an, erreichen zwischen 100 und 200 mA ein Maximum und sinken dann wieder zum Teil beträchtlich ab; gerade dies läßt der Einfluß der negativen Dispersion infolge Anwachsens des Faktors N_k/N_j in Formel (1) erwarten, d. h. infolge der Zunahme der Atomdichten in den oberen Zuständen relativ zu den Besetzungszahlen in den unteren Zuständen der betreffenden Linien. Dieser Abfall der $\mathfrak{N}$-Werte konnte bei den Linien 6402, 6334, 6143, 5945 bis 700 mA, bei 7032 wenigstens bis 400 mA verfolgt werden***. Die Ergebnisse unserer Messungen an diesen s_5-Linien sind in Tabelle 1 und Fig. 4 wiedergegeben. Die relative Meßgenauigkeit der größeren $\mathfrak{N}$-Werte ist etwa 4%, die Absolutwerte ließen sich jedoch nur mit einer Genauigkeit

---

* Wie weit diese Konstanthaltung der Temperatur gelungen ist, zeigen die in U. a. D. VI, 6, beschriebenen Versuche, bei denen aus der wahren Intensitätsverteilung der Neonlinien kleiner Schichtdicke berechnet wird, daß bei Steigerung des Stromes von 100 auf 400 mA die Temperatur der emittierenden Neonatome um höchstens 100° steigt.

** Wegen der Vernichtung der s_5-Atome durch Elektronenstöße [vgl. Ziffer 6, speziell die Zahlenwerte der Gleichung (6)] ist ihre Lebensdauer bei 100 bis 400 mA wesentlich kleiner als die von Meissner und von Dorgelo nach Ausschalten des Stromes gemessenen Werte (Literatur und Daten siehe U. a. D. II, 5, S. 41).

*** Die anderen s_5-Linien haben so kleine $\mathfrak{N}$-Werte, daß ihre Änderung mit dem Strom nicht genügend sicher gemessen werden konnte. Qualitativ zeigen sowohl diese Linien wie die beiläufig untersuchten s_4- und s_2-Linien (vgl. U. a. D. VI, Tabelle 2) gleiches Verhalten.

von 10 bis 15% reproduzieren. Bei 700 mA sind selbst die $\mathfrak{R}$-Werte der Linie 6402 schlecht meßbar, da gleichzeitig mit Abnahme des Effektes der a. D. die Linien schon recht „breit" sind*.

Tabelle 1.

Gemessene $\mathfrak{R}$-Werte in Abhängigkeit vom Strom zwischen 10 und 700 mA.

(Alle $\mathfrak{R}$-Werte sind mit 10^{11} zu multiplizieren.)

λ	Kombination	J=10	20	50	100	200	300	400	500	600	700	f_k/f_{6402}	A_k/A_{6402}
7032	$s_5 - p_{10}$	1,44	2,07	2,69	3,00	2,84	2,36	2,01	—	—	—	0,29	0,56
6402	$s_5 - p_9$	4,88	7,16	9,70	10,8	10,0	8,32	6,80	6,21	5,72	5,31	1,00	1,00
6334	$s_5 - p_8$	1,23	1,78	2,48	2,69	2,65	2,23	1,90	1,72	1,60	1,44	0,25	0,36
6143	$s_5 - p_6$	1,84	2,57	3,56	3,96	3,89	3,30	2,92	2,63	2,45	2,23	0,37	0,56
5945	$s_5 - p_4$	0,87	1,30	1,71	1,98	2,01	1,78	1,60	1,40	1,22	1,13	0,18	0,29

Es liegt zunächst nahe, die gefundene Abnahme der $\mathfrak{R}$-Werte an den verschiedenen Linien statt durch die Zunahme der N_p-Werte durch Ab-

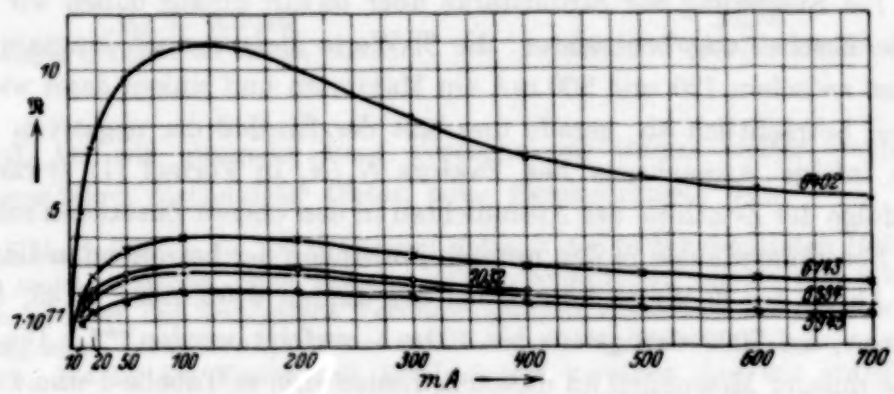


Fig. 4. $\mathfrak{R}$-Werte der stärksten s_5-Linien in Abhängigkeit vom Strom.

nahme der Atomdichten im *unteren* Zustande N_{s_5} zu deuten. Eine solche Abnahme der N_{s_5}-Werte bei hohen Stromstärken kann dadurch zustande kommen, daß die Vernichtung der Atome stärker mit dem Strom wächst als die Bildung (vgl. Ziffer 6), aber sie ist bei den beschriebenen Versuchen sicherlich nicht das Wesentliche. Das sieht man sofort, wenn man — analog wie in Fig. 3 — versucht, die Kurven der Fig. 4 durch Wahl geeigneter Maßstäbe zur Deckung zu bringen (s. Fig. 5); dann decken sich nämlich

* Diese „Breite" ist größtenteils wohl durch die große Intensität der Linie hervorgerufen. Bezüglich der wahren Breite vgl. die folgende Arbeit, U. a. D. VI.

Tabelle 2.

Reduzierte Werte $\overline{\mathfrak{R}} = \mathfrak{R}\frac{f_{6402}}{f_{kj}}$ *in Abhängigkeit vom Strom.*

λ	Kombination	$J=10$	20	50	100	200	300	400	500	600	700 mA
7032	$s_5 - p_{10}$	4,9	7,1	9,3	10,5	10	8,1	6,9	—	—	—
6402	$s_5 - p_9$	4,9	7,2	9,7	11	10	8,3	7,0	6,2	5,7	5,3
6334	$s_5 - p_8$	4,8	7,1	9,9	11	10,5	9,0	7,6	6,9	6,4	5,7
6143	$s_5 - p_6$	5,0	7,0	9,6	10,5	10,5	8,9	7,9	7,1	6,6	6,0
5945	$s_5 - p_4$	4,8	7,2	9,5	11	11	9,9	8,9	7,8	6,8	6,3
	$\overline{N}$	4,8	7,2	10	11	11	10,5	10	9,8	9,5	9,3
	$\overline{\overline{N}}$	5,0	7,2	9,7	11	11,7	12,0	12,2	12,3	12,4	12,4

alle Kurven bis 50 mA innerhalb unserer Meßgenauigkeit* (was ja schon an einigen Linien in Fig. 3 gezeigt wurde). Oberhalb von 50 mA *dagegen ist der Kurvenverlauf für jede einzelne Linie in charakteristischer Weise verschieden.* Und zwar tritt der Abfall der „reduzierten $\mathfrak{R}$-Werte" (die wir

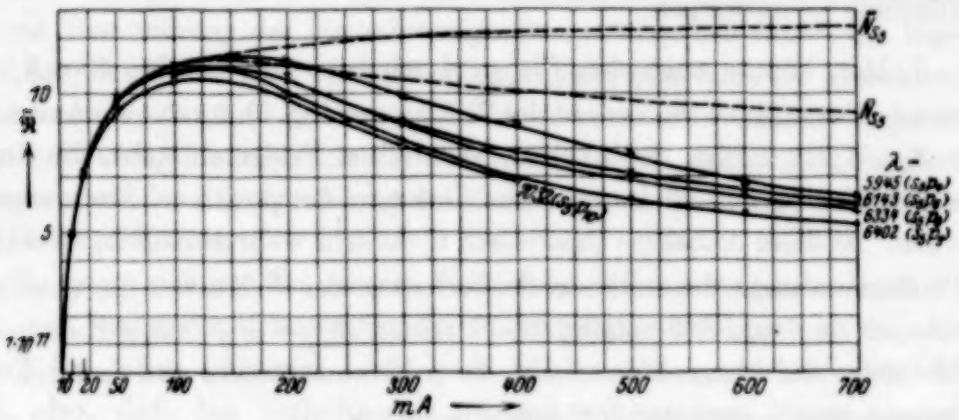


Fig. 5.

Reduzierte Werte $\overline{\mathfrak{R}}$ und berechnete Werte $\overline{N}_{s_5}$ und $\overline{\overline{N}}_{s_5}$ als Funktion des Stromes.

in folgendem mit $\overline{\mathfrak{R}}$ bezeichnen wollen und die in Tabelle 2 zusammengestellt sind) bei um so kleineren Stromdichten ein, je tiefer das entsprechende p_k-Niveau liegt. Da alle untersuchten Linien Übergänge zu demselben unteren Zustande, dem s_5-Zustand, sind, kann der *verschiedenartige Kurvenverlauf nur durch das obere p_k-Niveau bedingt sein.* Auf Grund der Erfahrungen über das Auffüllen der s-Zustände (siehe U. a. D. II) muß man annehmen, daß die tiefsten p_k-Niveaus, speziell das abnorm tief-

* Nur die Linie 7032 ($s_5 - p_{10}$) scheint bei dieser Darstellung bereits bei 50 mA von dem allgemeinen Verlauf abzuweichen, was an der besonders tiefen Lage des p_{10}-Niveaus liegt. Die Unterschiede der reduzierten $\mathfrak{R}$-Werte der anderen Linien liegen selbst bei 100 mA noch innerhalb der Meßfehler (siehe Tabelle 2).

liegende p_{10}-Niveau (s. Termschema Fig. 1), zuerst angereichert werden, da sie den höheren p-Zuständen die Anregungselektronen wegfangen und da jeder Zusammenstoß von p-Atomen mit Normalatomen höhere p-Zustände in benachbarte tiefere p-Niveaus überführen kann, während der umgekehrte Prozeß Energieaufnahme verlangt, die zum Teil die mittlere kinetische Energie bei Zimmertemperatur weit übertrifft. Mit wachsender Elektronendichte wird man die Ausbildung eines gewissen statistischen Gleichgewichtes zwischen den p-Zuständen erwarten, ähnlich wie wir es früher bei den s-Zuständen beobachtet haben, nur mit dem Unterschied, daß sich unter den p-Niveaus keine metastabilen Zustände befinden, die sich *zuerst* anreichern. Die quantitative Bestätigung dieser Annahme wird in Ziffer 7 gegeben werden. Man muß also für das verschiedene Verhalten der $\mathfrak{R}$-Kurven der einzelnen Linien bei starker Anregung die Anreicherung der p-Zustände verantwortlich machen, die somit in charakteristischer Weise an der Dispersion — und zwar im entgegengesetzten Sinne wie die s-Zustände — mitwirken.

5. Man könnte noch den Einwand erheben, daß der bei 50 mA einsetzende Unterschied im Verlauf der $\overline{\mathfrak{R}}$-Kurven (Fig. 5) durch eine Änderung der A_{kj}-Werte infolge der starken elektrischen Felder entsteht, die durch die Vermehrung von Elektronen und Ionen in der positiven Säule erzeugt werden. Ist diese Annahme theoretisch nicht sehr wahrscheinlich, so erklärt sie außerdem nicht das individuelle Verhalten der $\mathfrak{R}$-Kurven der einzelnen Linien, es sei denn, daß zufällig die einzelnen A_{kj}-Werte sich gerade in der Reihenfolge der energetischen Lage der p-Niveaus ändern und dadurch den verschiedenen Verlauf der $\overline{\mathfrak{R}}$-Kurven bedingen.

Um diesen Einwand zu untersuchen, haben wir die „Umkehr" der rotgelben Neonlinien studiert. Wie in U. a. D. II, 2 und 5, schon erwähnt wurde, kann man bei kleinen Stromstärken alle hier genannten Linien als feine Absorptionslinien auf hellem Grunde sehen, wenn man das Licht eines Kohlebogens, das die leuchtende Neonröhre durchsetzt hat, in einem Spektrographen genügenden Auflösungsvermögens betrachtet. Mit steigendem Strom werden die Absorptionslinien schwächer, verschwinden für eine bestimmte Stromstärke und erscheinen bei weiterer Steigerung der Anregung als Emissionslinien auf hellem Grunde. Anstatt die Stromstärke der Absorptionsröhre zu variieren, kann man mit demselben Erfolg auch die Intensität der Bogenlampenstrahlung, z. B. durch Einsetzen geeigneter Absorptionsgläser in den Strahlengang, abändern. Das Verschwinden einer Linie bedeutet, daß für die betreffende Wellenlänge der

Betrag, der aus dem Kontinuum herausabsorbiert wird, gerade durch die Eigenstrahlung der Linie kompensiert wird. Die schwarze Temperatur der von der Bogenlampe herrührenden Strahlung im Augenblick des Verschwindens der Linien, die Umkehrtemperatur, gibt bei „richtiger" Abbildung nach Hedwig Kohn* ein Maß für das Verhältnis

$$V_{kj} = \frac{N_k}{N_j}\frac{g_j}{g_k},$$

d. h. also gerade für den Teil der Formel (1), der die „negative" Dispersion ausmacht. (Die Übergangswahrscheinlichkeiten spielen bei diesem Prozeß gar keine Rolle.) Allerdings ist bei der hier benutzten Anordnung *nur eine relative* und keine absolute Bestimmung der Umkehrtemperatur und des Verhältnisses V_{kj} möglich. Denn wegen des langen und engen Absorptionsrohres muß das Licht der Bogenlampe als nahezu paralleles Strahlenbündel durch die Absorptionsröhre geschickt werden, während deren Licht divergent austritt. Infolgedessen entspricht die Abbildung nicht den Voraussetzungen, die zur Bestimmung der Umkehrtemperatur erforderlich sind*, die Eigenstrahlung des Neons wird bei unserer Anordnung gegenüber der absorbierten Strahlungsdichte „benachteiligt" und die so bestimmte Umkehrtemperatur wird notwendig niedriger als die zum Verhältnis V_{kj} gehörige „spezifische Temperatur" der Eigenstrahlung des Neons, von der in Ziffer 7 ausführlicher die Rede sein wird.

Es zeigte sich nun bei unseren Versuchen, daß mit steigender Intensität, d. h. mit steigender Temperatur der Bogenlampenstrahlung sich die „Umkehr" bei jeder einzelnen Linie nach höheren Stromstärken verschiebt, d. h. also, daß das Verhältnis N_k/N_j mit wachsendem Strom zunimmt und daß für die verschiedenen Linien die „Umkehr" bei verschiedenen Stromstärken eintritt, und zwar ist die Reihenfolge für die einzelnen Linien genau dieselbe wie bei den Versuchen der a. D. (untersucht bis 130 mA). Z. B. beobachtete man bei gewisser Intensität der Bogenlampe die „Umkehr" der Linie 6334 bei 105 mA, während die Linie 5881 erst bei 120 mA verschwindet, wo die erstere bereits als Emissionslinie zu sehen ist.

Diese Versuche zeigen, daß in dem untersuchten Strombereich (20 bis 120 mA) und in dem gleichen Rohre, das bei den obigen Versuchen der a. D. benutzt wurde, die Werte N_p/N_{s_5} mit wachsendem Strom ansteigen und da in diesem Strombereich die N_{s_5}-Werte nicht ab-, sondern noch ein wenig zunehmen (vgl. Fig. 5 und 6), so folgt aus den genannten Versuchen, daß die N_p-Werte selbst ansteigen, und zwar in derselben

* Hedwig Kohn, Phys. ZS. 29, 49, 1928.

Reihenfolge, wie wir das aus den oben beschriebenen Versuchen der a. D. gefolgert haben. Diese Umkehrversuche bilden also eine wichtige Bestätigung bzw. Ergänzung unserer Versuche über die a. D., aus denen wir die Wirkung der negativen Dispersion entnommen haben.

Die beschriebenen Umkehrversuche konnten mit der Bogenlampe als umkehrende Lichtquelle bis zu einer Stromstärke von 120 bis 130 mA in der Röhre ausgedehnt werden; zur Umkehrung der Neonlinien bei höheren Stromstärken bedarf es heißerer Lichtquellen. Statt dessen haben wir uns auf andere Weise überzeugt, daß die N_p-Werte auch bei weiterer Steigerung des Stromes weiter ansteigen: wir haben erstens die Absorption und anomale Dispersion der Linien untersucht, die durch Kombination der p_k- mit höheren Termen entstehen, da diese Erscheinungen ja ein Maß der Atomdichte in den p_k-Zuständen sind, und zweitens haben wir den Anstieg der Intensität der $s_5 - p_k$-Linien mit wachsendem Strom gemessen, die offenbar ein Urteil über den Anstieg der Atomdichte der p_k-Zustände erlaubt; hierüber wird in Teil VI näher berichtet werden.

Auf Grund all dieser Kontrollversuche halten wir den Nachweis der negativen Dispersion an den $s - p$-Linien für einwandfrei erbracht. Gerade wie bei den Strahlungsmessungen am schwarzen Körper hohe Temperaturen und lange Wellen nötig waren, um die Wirkung der negativen Absorption und des Gliedes -1 im Nenner der Planckschen Strahlungsformel erkennen zu lassen*, so brauchen wir hier stärkste elektrische Anregung, um die negative Dispersion nachzuweisen, und sie tritt um so deutlicher hervor, je kleiner die Energiedifferenz der zwei Quantenzustände, also je größer die Wellenlänge ist, an der die a. D. untersucht wird.

6. Berechnung der Atomdichten in den p-Zuständen. Statistisches Gleichgewicht zwischen den Normal-, den s- und den p-Zuständen. Spezifische Temperatur. Weiterhin können wir aus unseren Versuchen noch einigermaßen quantitative Aussagen über die Atomdichte in den p_k-Zuständen machen. Abgesehen von dem Interesse, das diese Aussagen an sich besitzen, ermöglichen sie ein Urteil über die wichtige Frage, ob das statistische Gleichgewicht, das sich nach unseren früheren Versuchen zwischen dem s_5-, s_4- und s_3-Zustand der Neonatome mit wachsendem Strom ausbildet, ob sich dies statistische Gleichgewicht bei weiter wachsendem Strom auch auf das Verhältnis der p_k- zu den s_i-Zuständen erstreckt.

---

* Der Zusammenhang der negativen Dispersion mit dem Glied der negativen Absorption der Strahlungsformel tritt besonders deutlich in der korrespondenzmäßigen Ableitung der Formel für $\mathfrak{N}$ hervor (vgl. U. a. D. VI, Anhang, Gleichung (7) und (8).

Aus Gleichung (1) ergibt sich bei Berücksichtigung der negativen Dispersion das Verhältnis

$$V_{kj} \equiv \frac{N_k}{N_j}\frac{g_j}{g_k} = 1 - \frac{\mathfrak{N}_{kj}}{N_j \cdot f_{kj}}. \tag{1a}$$

Mithin läßt sich das Verhältnis N_k/N_j, d. h. das der Atomdichte in den p_k- zu der in den s_5-Zuständen, aus den gemessenen $\mathfrak{N}_{kj}$-Werten bestimmen, wenn es gelingt, den Anstieg und den weiteren Verlauf der N_{s_5}-Werte mit der Stromstärke zu berechnen. Eine unmittelbare experimentelle Bestimmung dieser Größe ist nur bis zu solchen Stromstärken möglich, bei denen die negative Dispersion, d. h. der Einfluß der p-Atome auf die gemessene a. D., nicht merklich ist. Dies ist, wie besprochen und wie Fig. 5 zeigt, bis 50 mA, oder wenn man von der Linie 7032 ($s_5 p_{10}$) absieht, bis 100 mA der Fall, da bis zu diesem Strom der Verlauf der $\mathfrak{N}$-Werte untereinander und infolgedessen auch mit dem der Atomdichte N_{s_5} im unteren Zustand s_5 der untersuchten Linien übereinstimmt. Für höhere Ströme muß man auf Grund theoretischer Überlegung über die Bildung und den Zerfall der Atome in ihrer Abhängigkeit von der Stromstärke den Verlauf der N_{s_5}-Werte extrapolieren. Außerdem entsteht eine gewisse Unsicherheit durch die oben (Anm. *, S. 171) erwähnte geringe Temperaturzunahme des Gases, die trotz Kühlung des Rohres mit laufendem Wasser bei den hohen Strömen von 400 mA wahrscheinlich eintritt und eine schwache Abnahme der Gasdichte bewirkt.

Wir hatten früher (vgl. U. a. D. II, 5), als sich unsere Messungen nur bis zur Stromstärke $J = 60$ mA erstreckten, den Anstieg der N_{s_5}-Werte durch den Ansatz

$$N_{s_5} = \frac{AJ}{CJ + E} \tag{3}$$

dargestellt, unter der Annahme, daß die stromabhängigen Glieder der Erzeugung und Vernichtung der s_5-Atome in erster Annäherung dem Strom proportional seien, daß also in gleicher Annäherung die Glieder mit höheren Potenzen von J vernachlässigt werden könnten. Diese Annahme und obiger Ansatz fanden ihre experimentelle Begründung durch unsere Messungen an den verschiedenen s_5-Linien, deren $\mathfrak{N}$-Werte sich weitgehend durch den aus (3) folgenden Ansatz

$$\mathfrak{N} = N_s f_s = \frac{\alpha J}{\gamma J + 1} \tag{3a}$$

darstellen ließen.

Wenn jedoch die Stromstärke wie bei unseren neuen Versuchen auf 700 mA wächst, sind die Ansätze (3) und (3a) nicht mehr ausreichend, nun müssen auch Glieder mit höheren Potenzen von J berücksichtigt werden. Dies findet theoretisch eine natürliche Begründung: betrachtet man nämlich die Erzeugung der s-Atome aus den Nachbarzuständen und ihre Überführung in diese durch Elektronen- und Atomstöße, wobei es vorläufig genügt, außer dem Normalzustand (Index 0) und dem betrachteten metastabilen s-Zustand (Index 1) einen benachbarten instabilen s-Zustand (Index 2) in Rechnung zu setzen, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} a_{01}J + b_{21}JN_2 + c_{21}N_2 &= N_1(a_{10}J + b_{12}J + c_{12}),\\ a_{02}J + b_{12}JN_1 + c_{12}N_1 &= N_2(a_{20}J + b_{21}J + c_{21} + f);\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

dabei bezieht sich die linke Seite der Gleichungen (4) auf die Erzeugung, die rechte Seite auf die Vernichtung der Atomarten (1) bzw. (2), und zwar sowohl durch Elektronenstöße, die die Zustände 0, 1 und 2 ineinander überführen können (Koeffizient a und b), als durch Atomstöße, die die Zustände 1 und 2 ineinander verwandeln*, und durch Wandstöße (Koeffizient c). Dem spontanen mit Ausstrahlung verbundenen Zerfall des instabilen Zustandes (2) wird durch das Glied $N_2 . f$ Rechnung getragen, einschließlich der Wiederbildung dieser Atome durch Reabsorption dieser Strahlung (vgl. Teil II, 5, S. 42ff.).

Die Nachfüllung der s-Atome durch spontane Ausstrahlung der p_k- und höher angeregter Atome sowie die Vernichtung der s-Atome durch Reabsorption von Strahlung ist formal ebenfalls im obigen Ansatz enthalten, da sowohl die Dichte der p_k- und höher angeregter Atome als die Intensität der von den s-Atomen absorbierten Strahlung von der Stromstärke abhängen. Eine explizite Hinzunahme eines dritten höheren Zustandes oder dergleichen erscheint deshalb vorläufig als eine unnötige Komplikation. Wenn man die zwei Gleichungen (4) nach N_1 und N_2 auflöst, erhält man

$$N_j = \frac{AJ + BJ^2}{CJ + DJ^2 + E}, \quad j = 1, 2, \quad (5)$$

wobei die Koeffizienten A bis E Summen von Produkten je zweier Größen der a, b, c und f und *alle positiv* sind. Es treten also jetzt auch quadratische Glieder von J auf, aber ebenso wie die Funktion (3) enthält auch (5) nur im Nenner ein von J freies Glied, das von der spontanen Ausstrahlung des instabilen Zustandes (2) und von der Vernichtung durch Atom- und Wandstöße herrührt.

* Die Energiedifferenz $s_4 - s_5$ beträgt nur 0,05 Volt, ist also von ähnlicher Größe wie die mittlere Energie eines Gasmoleküls bei Zimmertemperatur.

Natürlich stellt auch Gl. (5) nur eine Annäherung der wahren Stromabhängigkeit der Zustände (1) und (2) dar, die aber die beobachteten Erscheinungen schon für wesentlich größere Stromstärken als Gl. (3) darstellen wird.

Wie sich leicht zeigen läßt, kann die Funktion (5) im Gegensatz zur Funktion (3) für einen gewissen Strom J ein Maximum besitzen, nämlich dann, wenn zwischen den Koeffizienten die Ungleichung

$$\frac{B}{D} < \frac{A}{C} \tag{5a}$$

erfüllt ist; dann werden also die Atomdichten nur bis zum Strom J_{max} ansteigen, mit weiter wachsendem Strom aber wieder abnehmen. In der Tat ist ein solcher Verlauf der N_{s_5}-Werte mit unseren Versuchen vereinbar — worauf wir bereits in Ziffer 5 hinwiesen —, ohne daß dadurch unsere Deutung der Meßergebnisse durch negative Dispersion berührt wird, die ja auf dem *verschiedenen Abfall* der $\overline{\mathfrak{N}}$-Werte beruht. Allerdings ist der stärkstmögliche Abfall der N_{s_5}-Werte durch den Abfall derjenigen $\overline{\mathfrak{N}}$-Kurve begrenzt, die den geringsten Abfall unter den verschiedenen s_5-Linien zeigt. Denn aus Gl. (1a) folgt, daß $\mathfrak{N}_{kj}$ notwendig kleiner als $N_j \cdot f_{kj}$ sein muß, sonst würde ja N_k/N_j kleiner als Null; und da die $\mathfrak{N}$-Kurven bei großem Strom jenseits des Maximums einen Wendepunkt besitzen und offenbar einem von Null verschiedenen Grenzwert zustreben (vgl. Fig. 5 und 6), muß die N_{s_5}-Kurve, wenn sie überhaupt ein Maximum hat, die gleiche Eigenschaft besitzen.

Wir haben daher versuchsweise den Verlauf des N_{s_5}-Wertes bzw. des Produktes $N_{s_5} \cdot f_{6402}$ in seiner Abhängigkeit vom Strom bis zu möglichst hohen Stromstärken dem Verlauf des am wenigsten abfallenden $\overline{\mathfrak{N}}$-Wertes angepaßt, dabei aber berücksichtigt, daß auch für sehr große Ströme $N_s \cdot f$ nicht unter jenen $\overline{\mathfrak{N}}$-Wert sinken kann. Ferner ist dabei der Bedingung Rechnung zu tragen, daß für relativ kleine Ströme ($J < 60$ mA) die quadratischen Glieder BJ^2 bzw. DJ^2 klein im Vergleich zu den linearen Gliedern AJ bzw. BJ bleiben, da ja unsere Messungen im Bereich dieser kleinen Ströme durch den Ansatz (3), der keine quadratischen Glieder enthält, dargestellt werden konnten. Diese Bedingung kommt insofern zur Geltung, als die Verhältnisse B/A und D/C um so größer werden, je stärker die Funktion $N(J)$ mit steigendem J absinkt. Schließlich müssen gemäß ihrer theoretischen Bedeutung, wie oben gezeigt, alle Koeffizienten A bis E positiv sein. Durch all diese Bedingungen ist der Verlauf der N-Werte in gewisse nicht allzuweite Grenzen eingeschlossen.

Als am wenigsten abfallenden $\overline{\mathfrak{N}}$-Wert haben wir den der Linie 5945 verwendet, und haben die Kurve $N_s \cdot f_{6402} = \overline{N}$ dem Verlauf dieses $\overline{\mathfrak{N}}$-Wertes bis 200 mA angepaßt (s. Fig. 6). Zwar fällt der $\overline{\mathfrak{N}}$-Wert der Linie 5881

noch etwas weniger ab als der der Linie 5945, doch sind die $\overline{\mathfrak{N}}$-Werte für 5881 so klein, daß die Meßgenauigkeit für diese Berechnungen nicht groß genug ist*. So erhalten wir

$$\overline{N} \equiv N_{s5}\, f_{6402} = \frac{\alpha J + \beta J^2}{\gamma J + \delta J^2 + 1}, \tag{6}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= f\,A/E = 7 \cdot 10^{10} \\ \beta &= f\,B/E = 1 \cdot 10^{8} \\ \gamma &= C/E = 5 \cdot 10^{-3} \\ \delta &= D/E = 1{,}5 \cdot 10^{-4} \end{aligned}\right\} \tag{6a}$$

wird. Als Einheit ist dabei $J = 1$ mA gesetzt, und die Werte $\overline{N}$ werden für kleine J *gleich* den gemessenen Werten $\overline{\mathfrak{N}}$. Wie man sieht, werden die Koeffizienten der quadratischen Glieder β und δ in der Tat klein gegen die der linearen Glieder, und zwar ist nach (6a)

$$\beta/\alpha = B/A = 1{,}4 \,.\, 10^{-3} \text{ und } \delta/\gamma = D/C = 3{,}0 \,.\, 10^{-3},$$

so daß bei 50 mA das quadratische Glied des Zählers 7% und das des Nenners 15% des linearen Gliedes ausmacht.

Ferner ist die Ungleichung (5a) $B/D < A/C$ erfüllt, da

$$\beta/\delta = f\,B/D = 6{,}7 \,.\, 10^{11} \text{ und } \alpha/\gamma = f\,A/C = 14 \,.\, 10^{11}$$

ist.

Versucht man andererseits den Anstieg der $(N_s \,.\, f)$-Werte unterhalb 60 mA gemäß Gl. (3) nur durch lineare Glieder darzustellen, so ergibt sich

$$\overline{\overline{N}} = N_s f_{6402} = \frac{\alpha' J}{\gamma' J + 1} \tag{7}$$

mit

$$\alpha' = 8{,}27 \cdot 10^{10} \text{ und } \gamma' = 6{,}5 \cdot 10^{-2}, \tag{7a}$$

also Werte, die nur unbedeutend größer als α bzw. γ der Gl. (6) sind. (Daß wir in Teil II, 5 andere Werte der entsprechenden Koeffizienten fanden, liegt an dem dort verwendeten höheren Neondruck, dessen Einfluß in Teil II, 6 ausführlich diskutiert wurde.) Mit Benutzung der Werte α' und γ' von (7) erhält man als Grenzwert

$$\lim_{J=\infty} \overline{\overline{N}} = \alpha'/\gamma' = 12{,}7 \,.\, 10^{11},$$

dagegen ergibt sich mit den Werten α bis δ von (6) und (6a)

$$\lim_{J=\infty} \overline{N} = \beta/\delta = 6{,}7 \,.\, 10^{11},$$

* Darum sind auch die $\overline{\mathfrak{N}}$-Werte dieser Linie nicht in die Fig. 5 und 6 eingezeichnet.

also entsprechend der Abnahme der $\overline{N}_{s_5}$-Werte mit steigendem Strom ein kleinerer (aber von Null verschiedener) Grenzwert als nach Gl. (3) oder (7), die nur lineare Glieder von J enthalten und ein monotones Ansteigen der N-Werte mit wachsendem Strom liefern.

Die mit den Zahlenwerten (6a) und (7a) berechneten Werte von $N_{s_5} \cdot f_{6402}$, nämlich $\overline{N}_{s_5}$ und $\overline{\overline{N}}_{s_5}$, sind graphisch in Fig. 5 (s. Ziffer 4) und in Fig. 6 als Funktion des Stromes dargestellt, außerdem sind die einzelnen Werte in den untersten Horizontalreihen der Tabelle 2 angegeben, in der die reduzierten $\overline{\mathfrak{R}}$-Werte stehen (vgl. Ziffer 4). Wie Fig. 6 und die Tabelle zeigt, stimmen bis 100 mA alle $\overline{\mathfrak{R}}$-Werte untereinander und mit den $\overline{N}$ und $\overline{\overline{N}}$-Werten innerhalb der Meßfehler überein*; oberhalb 100 mA fallen alle $\overline{\mathfrak{R}}$-Werte unter $\overline{N}$ und erst recht unter $\overline{\overline{N}}$ und bleiben dauernd kleiner als diese. Der wahre Verlauf von $N_{s_5} \cdot f_{6402}$ liegt zwischen dem von $\overline{N}_{s_5}$ und $\overline{\overline{N}}_{s_5}$, wahrscheinlich näher an $\overline{N}_{s_5}$, da die in J quadratischen Glieder bei den benutzten großen Stromstärken wohl schon bemerkbar sein werden.

Nunmehr können die Atomdichten in den p-Zuständen, N_{p_k}, wenigstens relativ zu den N_{s_5}-Werten näherungsweise berechnet werden. Bedeutet V wieder das Verhältnis

$$V_{p_k s_5} \equiv \frac{N_{p_k}}{N_{s_5}} \cdot \frac{g_{s_5}}{g_{p_k}},$$

so ergibt sich nach Gl. (1a) mit den Zahlen $\overline{\overline{N}}$ der Tabelle 2

$$\overline{\overline{V}} = 1 - \frac{\overline{\mathfrak{R}}}{\overline{\overline{N}}}.$$

Der entsprechende Verlauf der Atomdichten im Zustande p_9 ist in gleichen Einheiten wie $\overline{\overline{N}}$ in Fig. 6 als Funktion des Stromes gestrichelt eingetragen; die Kurve ist als $N_{p_9\,\mathrm{max}}$ bezeichnet, da sie den oberen Grenzwert der N_{p_9}-Werte angibt.

Ferner sind in Tabelle 8 (Ziffer 7) die aus den $\overline{N}$ berechneten Werte

$$\overline{V} = 1 - \frac{\overline{\mathfrak{R}}}{\overline{N}}$$

für alle Linien, deren $\mathfrak{R}$-Werte gut meßbar waren (7032 bis 5945) und für die Stromstärken 50 bis 700 mA, zusammengestellt, und in Fig. 6 sind die

* Nur $\mathfrak{R}_{7032}$ ist bereits bei 50 mA merklich niedriger; vgl. Ziffer 4, S. 173 Anm. *.

zugehörigen N_p-Werte wiederum in gleichen Einheiten wie $\overline{N}$ und $\overline{\overline{N}}$ in ihrer Abhängigkeit von der Stromstärke eingezeichnet. Nach dem oben Gesagten vermuten wir, daß die wahren N_p-Werte nicht wesentlich über den so erhaltenen Werten liegen. Die dabei benutzten Einheiten sind dadurch charakterisiert, daß der f-Wert der Linie 6402 willkürlich gleich 1 gesetzt ist. Den absoluten Wert von f_{6402} kann man nur schätzungsweise berechnen. Wir finden hierfür Werte zwischen 0,2 und 0,85 (s. S. 185). Man erhält daher die Absolutwerte der Atomdichten, indem man die $\overline{N}$-Werte der Tabelle 3 durch diese f-Werte dividiert.

In Analogie zu den $\overline{N}$-Werten ist zu erwarten, daß auch die N_p-Werte oberhalb einer gewissen Stromdichte wieder abnehmen. Dies scheint uns in technischer Beziehung Bedeutung zu besitzen: bei Steigerung der Stromdichte von Neonleuchtröhren über einen gewissen Wert hinaus würden dann

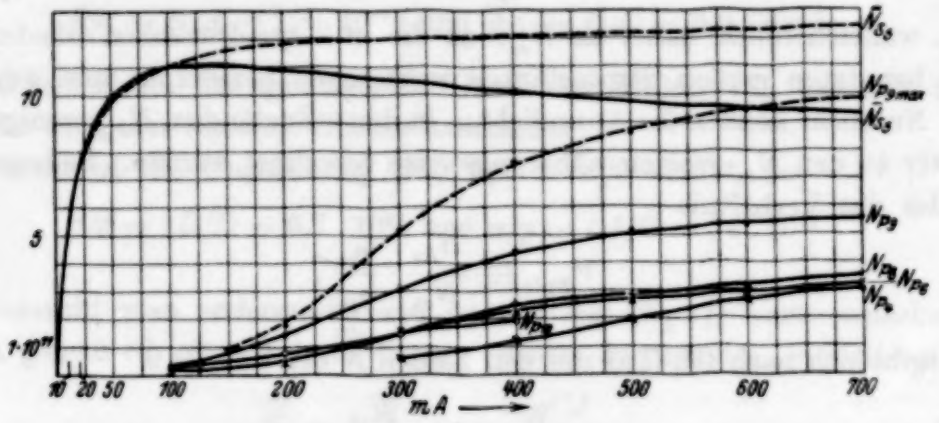


Fig. 6.
Anstieg der N_{p_k}-Werte mit dem Strom.

die für die Beleuchtungszwecke wichtigen $s - p$-Linien nicht mehr an Intensität zu-, sondern vielleicht sogar abnehmen. Diese Frage der Intensität der Neonlinien bei hoher Stromdichte wird zurzeit näher untersucht (s. auch die folgende Abhandlung U. a. D. VI, Ziffer 5 usw.).

7. Fig. 6 zeigt, daß sich mit wachsendem Strom eine Art von statistischem Gleichgewicht zwischen den N_p-Werten ausbildet; der Wert $N_{p_{10}}$, der zur Linie 7032 gehört und der bei 100 mA nahezu der größte der N_p-Werte ist, steigt bis 400 mA nur noch wenig an, sein Quantengewicht ist nur 3. N_{p_9} mit dem Quantengewicht 7 wächst am stärksten mit wachsendem Strom, und die N-Werte der Zustände p_8, p_6 und p_4, die das gleiche Quantengewicht 5 besitzen, streben zum gleichen Grenzwert; dieser liegt in der Tat zwischen dem von p_9 und p_{10}, während N_{p_4} wegen der relativ hohen

Energie des p_4-Zustandes bei Strömen unter 300 mA noch so klein ist, daß wir seinen Wert nicht sicher angeben können und in der Figur deshalb nicht eingezeichnet haben.

Bei 700 mA verhalten sich die N-Werte der Zustände p_9, p_8 (und p_6, p_4) und p_{10} bereits annähernd wie die Quantengewichte 7 : 5 : 3: die Energieunterschiede dieser Zustände sind so klein, daß die zugehörige „spezifische Temperatur" bereits fast wie eine unendlich hohe Temperatur wirkt. Dies statistische Gleichgewicht zwischen den p-Zuständen ergibt sich aus unseren Messungen ebenso, wenn man die Maximalwerte aus $\overline{\overline{N}}$ berechnet. Wir finden also bei diesen größeren Stromstärken für die p-Zustände die gleichen Verhältnisse, die wir bei den rund zehnmal kleineren Stromstärken bereits früher (Teil III der U. a. D.) für die s-Zustände gefunden hatten.

Diese Übereinstimmung legt die im Anfang von Ziffer 6 aufgeworfene Frage nahe, welche „spezifische Temperatur" dem Verhältnis der Atomdichten der p- zu den s-Zuständen entspricht, und ob sich bereits für die bei unseren Versuchen erreichten Stromdichten eine gemeinsame „spezifische Temperatur" für beide Gruppen von Zuständen angeben läßt*.

Die zwei Zuständen j und i entsprechende spezifische Temperatur Θ ist durch die Formel definiert

$$V_{ji} \equiv \frac{N_j}{N_i}\frac{g_i}{g_j} = e^{-\frac{E_j - E_i}{k\Theta}}, \quad \Theta = \frac{0{,}621}{\lambda_{ji}\cdot(-\lg V_{ji})},$$

wobei

$$E_j - E_i = \frac{h\,c}{\lambda_{ji}} \text{ und } \frac{h\cdot c\cdot \lg e}{k} = 1{,}43\cdot 0{,}4343 = 0{,}621$$

gesetzt ist.

Aus den V-Werten der Tabelle 3 ergeben sich für $J = 700$ mA die in der letzten Reihe von Tabelle 3 angegebenen spezifischen Temperaturen**. Zur Beurteilung der Genauigkeit ist zu berücksichtigen, daß die zugehörigen Energiedifferenzen $E_j - E_i$ nahe gleich $k\Theta$ sind; infolgedessen ändert sich Θ nahe proportional V. Die Unterschiede der Θ-Werte der Tabelle 3 liegen daher innerhalb der Meßfehler von V, und wir können ihren Mittelwert $\Theta = 23200^0$ als die den p_k-Zuständen gemeinsame spezifische Temperatur

---

* Die entsprechende Frage haben A. Carst und R. Ladenburg in Teil IV der U. a. D. für die Zustände des H-Atoms diskutiert; vgl. dazu die Bemerkung am Schluß der vorliegenden Arbeit.

** Der Wert für $p_{10}s_5$ (7032) ist aus den Messungen bis 400 mA an Hand von Fig. 7 ein wenig extrapoliert, der zugehörige V-Wert ist deshalb in Tabelle 3 eingeklammert.

Tabelle 3.

$\overline{V}_k = \frac{N_k}{N_{s_5}} \frac{g_{s_5}}{g_k}$ *in Abhängigkeit vom Strom und die zu 700 mA gehörigen Werte der spezifischen Temperatur* Θ.

λ	Kombination	$J=10$	20	50	100	200	300	400	500	600	700	$\Theta_{s_5 p_k}$
7032	$s_5 - p_{10}$	—	—	0,02	0,05	0,12	0,23	0,32	—	—	(0,40)	22000
6402	$s_5 - p_9$	—	—	—	0,03	0,09	0,21	0,31	0,37	0,40	0,43	26500
6334	$s_5 - p_8$	—	—	—	0,02	0,04	0,14	0,25	0,29	0,32	0,38	23400
6143	$s_5 - p_7$	—	—	—	0,02	0,04	0,15	0,22	0,27	0,30	0,35	22200
5945	$s_5 - p_4$	—	—	—	—	—	0,06	0,12	0,20	0,29	0,33	21700
$\overline{N}$		4,83	7,19	10,0	11,0	11,0	10,5	10,1	9,8	9,5	9,3	

ansehen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß wegen der „laufenden Schichten" und wegen des Unterschiedes der Lebensdauer der s_5- und der p_k-Atome die obigen V- und daher die zugehörigen Θ-Werte noch etwas zu erhöhen sind (vgl. Anm. ***, S. 185).

Die spezifische Temperatur der s-Zustände relativ zum Normalzustand p_0 haben wir in U. a. D. III (a. a. O. S. 60) bei einem Neondruck von 1,3 mm und bei Stromstärken unter 100 mA zu 17000° berechnet; dies war allerdings nur mit Benutzung des f-Summensatzes von Thomas-Reiche-Kuhn unter gewissen Annahmen über die relativen f-Werte der höheren Serienglieder möglich. Unsere neuen Messungen bei 700 mA und bei einem Neondruck von 1,0 mm liefern, wie die folgende Berechnung zeigt, für diese Temperatur die Grenzwerte 18100 bzw. 21500°; der wahre Wert liegt wahrscheinlich näher am unteren Grenzwert als am oberen.

Zur Ausrechnung schreiben wir den f-Summensatz wieder in der Form

$$\sum_{k=1}^{10} \mathfrak{R}_{p_k s_5}(1+\alpha) = \sum_{k=1}^{10} N_{s_5} \cdot f_{p_k s_5}(1+\alpha) = \frac{l}{3} N_{s_5},$$

wobei α den Anteil der höheren Serienglieder einschließlich des Kontinuums an der f-Summe und $l/3$ die „wirksame Elektronenzahl" bedeutet. Der f-Summensatz gilt exakt nur für die Gesamtzahl der Elektronen eines Atoms; an den von uns untersuchten Serienlinien ist zwar nur *ein* angeregtes Elektron beteiligt, bekanntlich ist aber die f-Summe der inneren Elektronen der abgeschlossenen Gruppen kleiner als ihre Zahl*. Daher kann die f-Summe für die Absorptionslinien eines einzelnen äußeren Elektrons, d. h. die „wirksame Elektronenzahl" in unserem Fall größer als 1 sein**. Eine weitere Unsicherheit

* Vgl. R. de L. Kronig und H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **48**, 174, 1928.

** Dies ist kürzlich durch Versuche von R. Ladenburg und G. Wolfsohn im Falle des Hg-Atoms durch Dispersionsmessungen erwiesen, die für die f-Summe der zwei Valenzelektronen des Hg den Wert 3,0 bis 3,6 ergaben (ZS. f. Phys. **64**, 639, 1930).

entsteht durch die Unkenntnis von α. Wir wissen nur nach Messungen von Agathe Carst*, daß die zweite Linie der stärksten Serie $s_5\,p_9$ ($\lambda = 3473$) bereits einen sehr kleinen f-Wert hat, der sicher kleiner als $^1/_7 \cdot f_{6402}$ ist.

Beiden Unsicherheiten tragen wir Rechnung, indem wir die zwei Grenzwerte $\alpha = 0, l/3 = 2$ und $\alpha = 1, l/3 = 1$ benutzen. Für die Summe

$$\sum_{k=1}^{10} N_{s_5} f_{p_k s_5}$$

ergeben unsere neuen Messungen**

$$2{,}2 \cdot 10^{12} \text{ bzw. } 2{,}9 \cdot 10^{12},$$

je nachdem wir $\overline{N}$ oder $\overline{\overline{N}}$ verwerten. Gemäß unseren Überlegungen von Ziffer 6 liegt der wahre Wert wahrscheinlich näher der unteren als der oberen Grenze.

Schließlich sind die „laufenden Schichten" zu berücksichtigen, die nach den Darlegungen am Schluß von Ziffer 3 bewirken, daß in jedem Augenblick nur etwa die Hälfte der ganzen Rohrlänge angeregte Atome enthält (siehe Schluß von Ziffer 3). Daher sind die wahren Dichten der angeregten Atome rund doppelt so groß als bei gleichmäßigem Leuchten des ganzen Rohres***. All dies zusammengefaßt ergibt für N_{s_5} bei 700 mA die zwei Grenzwerte 2,2 und 11,6 . 10^{12}. Hieraus folgt für den Absolutwert von f_{6402}

$$0{,}85 \quad \text{bzw.} \quad 0{,}21.$$

Der früher von uns geschätzte Wert war 0,3. Da N_{p_0} bei 1 mm und 150° C (vgl. Anmerkung *, S. 171)**** 1,75 . 10^{16} ist, erhalten wir für $V_{s_5 p_0}$ die zwei Grenzwerte 2,5 . 10^{-5} und 13,3 . 10^{-5}, ihnen entsprechen† die oben angegebenen Temperaturen $\Theta = 18100$ und 21500°. Mit $\Sigma = 2{,}2 \cdot 10^{12}$ und den Werten $\alpha = 0{,}5$, $l/3 = 2$ wird $N_{s_5} = 3{,}3 \cdot 10^{12}$, $V_{s_5 p_0} = 3{,}8 \cdot 10^{-5}$ und $\Theta_{s_5 p_0} = 18700°$.

Für die s_4- und s_3-Zustände ergeben sich nach U. a. D. III innerhalb der Meßfehler die gleichen Θ-Werte wie für s_5.

Die aus $s_5\,p_k$ berechneten Θ-Werte liegen etwas, aber merklich höher, wie wir sahen††. Außerdem zeigt Fig. 6, daß mit weiter wachsendem Strom

---

* U. a. D. III, S. 59.

** Dieser Wert ist durch Multiplikation von $\overline{N} = 9{,}3 \cdot 10^{11}$ bzw. $\overline{\overline{N}} = 12{,}4 \cdot 10^{11}$ bei 700 mA (siehe Tabelle 2) mit der Summe der f-Werte gewonnen, wobei die in Tabelle 1 angegebenen Werte und für die kleinen f-Werte der Linien $s_5 p_7$, $s_5 p_5$ und $s_5 p_2$ die Werte der Tabelle 6 von U. a. D. III, S. 51, benutzt sind.

*** Der gleiche Effekt beeinflußt das von uns oben berechnete Verhältnis N_p/N_{s_5} dann, wenn die s-Atome infolge ihrer größeren Lebensdauer auch in den nicht leuchtenden Teilen vorhanden sind. Befinden sich im Bruchteil x der Schichtlänge nur s- und keine p-Atome, so ist das oben berechnete Verhältnis $V_{p_k s_5}$ um x zu vergrößern. Wir glauben nach den Messungen und Überlegungen am Schluß von § 3, daß $x < 0{,}1$ ist.

**** Gemessen wurde (U. a. D. VI) nur die Temperatur bei $J = 100$ und bei $J = 400$ mA. Obiger Wert kann leicht um 50° C falsch sein.

† Dabei ist $\lambda_{s_5 p_0} = 745{,}8$ Å gesetzt.

†† Berechnet man die zum Verhältnis N_{p_k}/N_0 gehörige spezifische Temperatur, indem man

$$V_{p_k p_0} = V_{p_k s_5} \cdot V_{s_5 p_0}$$

die N_{s_5}-Werte noch weiter ab-, die N_p-Werte dagegen noch zunehmen*; erst wenn die N-Werte vom Strom unabhängig sind, ist ein statistisches Gleichgewicht zwischen Elektronenstößen und Atomen erreicht. Andererseits ist die Ausbildung eines statistischen Gleichgewichts zwischen den s-Zuständen bereits bei 60 mA und zwischen den p-Zuständen unter sich oberhalb 500 mA zweifellos, und man muß bedenken, daß die Differenz $E_{p_k} - E_{s_5}$ nur etwa 2 Volt, dagegen die Differenz $E_{s_5} - E_{p_0}$ 16,6 Volt entspricht, letztere ist also etwa achtmal so groß wie die erstere, die V-Werte sind entsprechend im ersteren Falle rund 10000mal so groß!

Daß trotz dieser gewaltigen Unterschiede im Verhältnis der Atomdichten die entsprechenden spezifischen Temperaturen so wenig verschieden sind, scheint uns daher tatsächlich die allmähliche Ausbildung einer Art statistischen Gleichgewichts zwischen angeregten Atomen und stoßenden Elektronen mit wachsendem Strom zu beweisen**. Es liegt nahe, dies Ergebnis mit der Elektronentemperatur Langmuirs in Verbindung zu bringen und mit der „nahezu Maxwellschen" Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen der positiven Säule***. Vielleicht hängt auch die niedrigere spezifische Temperatur, die aus dem Dichtenverhältnis der s_5- zu den Normalatomen folgt, mit der Abweichung der großen Elektronengeschwindigkeiten von den einer Maxwellverteilung entsprechenden Werten zusammen: die Wände absorbieren notwendig die Elektronen oberhalb einer gewissen Geschwindigkeit und stören dadurch das Gleichgewicht.

Der hier angedeutete Zusammenhang bedarf allerdings noch näherer Untersuchung, zumal Langmuirs Messungen am Niedervoltbogen des Hg und bei viel geringeren Drucken als unsere Versuche ausgeführt sind, auch scheinen Elektronentemperaturen in der positiven Säule einer Neon-Entladung noch nicht gemessen worden zu sein. Nach Langmuirs Messungen

---

bildet, so erhält man z. B. für p_9 mit Benutzung von $V_{s\,p_0} = 3{,}8 \cdot 10^{-5}$ und $(1/\lambda)_{p_k\,p_0} = 1{,}4968 \cdot 10^{-5}$ $\Theta_{p_9\,p_0} = 19500^0$. Allerdings liegt der Unterschied gegen $\Theta_{s_5\,p_0} = 18700^0$ außerhalb der Meßfehler, da 10% Fehler in $V_{p_k\,s_5}$ in $\Theta_{p_k\,p_0}$ etwa 1% Änderung bewirken.

* Es ist allerdings zu erwarten, daß auch die N_p- ebenso wie die N_s-Werte oberhalb einer gewissen Stromstärke wieder abnehmen — doch ist eine zuverlässige Extrapolation der N_s- und der N_p-Werte natürlich nicht möglich.

** Bei 100 mA ist davon noch gar keine Rede. Bei diesem Strom ist z. B. $\Theta_{p_9\,s_5} \sim 6000^0$.

*** Vgl. dazu auch Schottkys Theorie, Literatur und zusammenfassende Darstellung im Handb. d. Phys. XIV, S. 279 u. 294, 1927; I. Langmuir, ZS. f. Phys. **46**, 271, 1928 (Vortrag Voltakongreß September 1927).

am Hg-Bogen nehmen die Elektronentemperaturen mit abnehmendem Druck stark zu*, sie sind also keineswegs charakteristisch für die Gasart; wodurch sie aber bestimmt sind, scheint noch eine offene Frage zu sein.

Zum Schluß danken wir Herrn S. Levy herzlichst für seine tatkräftige Hilfe. Ferner möchten wir wiederum dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unseren aufrichtigen Dank für die uns zur Ausführung der Versuche gewährten Mittel aussprechen.

Bemerkung zur Arbeit von L. S. Ornstein und von R. L. H. Lindemann, ZS. f. Phys. **63**, 18/19, 1930.

Aus Intensitätsmessungen an den Balmerlinien des H (ausgeführt in in einem 30 mm weiten Rohr bei 50 mA) schließen Ornstein und Lindemann (O.-L.), daß eine „effektive Temperatur" nicht existiere, so wie sie Agathe Carst und R. Ladenburg (C.-L.) in ihrer Arbeit über die Bestimmung der Übergangwahrscheinlichkeiten der Balmerlinien aus der a. D. definiert haben**.

In der Tat ist nach unseren Untersuchungen an Neon und Wasserstoff auch nicht zu erwarten, daß sich in H bei den von O.-L. benutzten Stromdichten ($\sim$ 0,007 A/qcm) bereits eine „effektive Temperatur" — wir nennen sie „spezifische Temperatur" — zwischen den höher angeregten Zuständen des H ausbildet. Unsere hier vorliegende Arbeit zeigt, daß 700 mA in einem 0,8 mm weiten Rohr (also $\sim$ 1,4 A/qcm) noch nicht ganz zur Ausbildung eines statistischen Gleichgewichts mit einer gemeinsamen spezifischen Temperatur der s- und der p-Zustände des Neon ausreicht. C.-L. haben in ihrer Arbeit U. a. D. II die zwei Annahmen diskutiert, daß sich entweder bei ihren Stromdichten ($\sim$ 0,4 A/qcm) ein solches statistisches Gleichgewicht im H bereits ausgebildet habe oder aber daß dies Gleichgewicht *noch nicht* erreicht sei. Im letzten Falle folgerten sie, daß $\Theta_{12} > \Theta_{23} > \Theta_{24}$ sei, wobei sich die Indizes 1, 2, 3 und 4 auf die Quantenzustände 1, 2, 3, 4 des H beziehen, und daß infolgedessen das aus ihren Messungen bestimmte Verhältnis $f_{H\alpha}/f_{H\beta}$ zwischen 4,66 und 5,91 und somit der quantenmechanisch berechnete Wert nach Schrödinger:

* Wir haben den Druckeinfluß bisher nur bezüglich der Dichte der s_5-Atome untersucht; aus unseren Versuchen U. a. D. II, 6 folgt eine merkliche Abnahme des Sättigungswertes der N_{s_5}-Atome mit steigendem Druck, mithin nimmt das zugehörige Verhältnis $V_{s_5 p_0}$ a fortiori ab und entsprechend die Temperatur $\Theta_{s_5 p_0}$, sie ändert sich mit dem Druck also im gleichen Sinne wie Langmuirs Elektronentemperatur.

** U. a. D. IV, a. a. O.

5,87 gerade in der Mitte dieser aus den Messungen berechneten Grenzwerte liege.

Tatsächlich bestätigen O.-L. diese zweite Annahme bis zu einem gewissen Grade. Denn sie berechnen aus ihren Messungen $\Theta_{34} = 5500^0$, $\Theta_{45} = 4700^0$ und $\Theta_{56} = 3250^0$, mit anderen Worten: die höheren Zustände 5 und 6 sind weniger angeregt, als der aus dem Verhältnis der Dichte der tieferen Zustände 3 und 4 berechneten „spezifischen Temperatur" entspricht. Allerdings sind die Messungen von O.-L. für diesen Schluß nicht streng beweisend, da die Intensitätsverhältnisse der Linien den Rechnungen zugrunde gelegt sind und die diese Verhältnisse stark beeinflussende Absorption in den langen Röhren (vgl. dazu die folgende Arbeit U. a. D. VI) nicht in Rechnung gesetzt ist*. Außerdem ist bei der Rechnung die Intensität einer Spektrallinie $k - j$ nicht in der üblichen Weise definiert: O.-L. schrieben dafür $N_k/g_k \cdot A_{kj} h \cdot \nu_{kj}$. Setzt man mit Einstein statt dessen $N_k A_{kj} h \cdot \nu_{kj}$, so ergeben sich statt der obigen Werte die spezifischen Temperaturen

$$\Theta_{34} = 4300^0, \quad \Theta_{45} = 2950^0 \text{ und } \Theta_{56} = 2040^0,$$

so daß die Reihenfolge dieselbe bleibt. Da H_α stärker als H_β absorbiert wird, sind vermutlich besonders der erste und zweite Wert noch zu verkleinern. Diese Werte sind offenbar wegen der geringen Stromdichte so niedrig, C.-L. vermuteten bei ihren etwa 60mal größeren Stromdichten spezifische Temperaturen von der Größenordnung von 10000°.

Somit bleibt der Schluß von C.-L. bezüglich der experimentellen Bestätigung des quantenmechanisch berechneten Verhältnisses der f-Werte von $H\alpha$ zu $H\beta$ aus ihren Messungen der anomalen Dispersion an diesen Linien unverändert bestehen.

* Vermutlich sind auch die Schlüsse, die L. S. Ornstein und H. C. Burger (ZS. f. Phys. **62**, 636, 1930) aus ihren Intensitätsmessungen an den Balmer- und Paschenlinien ziehen, stark durch Selbstabsorption entstellt. Sicherlich werden unter ihren Versuchsbedingungen die Balmerlinien stärker absorbiert als die Paschenlinien und dadurch kommen wohl die überraschend niedrigen Werte ihrer Intensitätsverhältnisse zustande.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie).

Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase.

VI. Teil*.

Kontrollversuche für den Nachweis der negativen Dispersion:

Absorption, anomale Dispersion, Intensitätsverteilung und Intensität verschiedener Neonlinien**.

Von **R. Ladenburg** und **S. Levy** in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1930.)

Die Deutung der in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Versuche durch den Anstieg der p_k-Atome oberhalb 0,1 Amp./qcm und durch die dadurch bewirkte negative Dispersion wird auf zwei Weisen gestützt: Erstens durch Nachweis anomaler Dispersion an der Linie 7059 ($p_{10} - s_1''$) und Messung ihrer Absorption, die gerade im kritischen Stromgebiet merklich wird und rasch anwächst. Zweitens durch den Intensitätsanstieg der s—p-Linien. Die Untersuchung der Intensitätsverteilung im Innern dieser Linien in kurzer und in sehr langer Schicht mittels Perot-Fabry-Etalons zeigt, daß sie allein durch den Dopplereffekt bedingt ist; die Temperatur der emittierenden Atome bei 100 mA ist praktisch gleich der des Kühlwassers. Auf Grund der Kenntnis dieser Daten und der Werte $\mathfrak{N}$ läßt sich aus dem Intensitätsanstieg der Anstieg der Dichte der p_k-Atome mit dem Strom annähernd berechnen und zeigt sich wenigstens qualitativ mit den Ergebnissen der vorangehenden Arbeit in Übereinstimmung. Außerdem werden Messungen der anomalen Dispersion der $\mathfrak{N}$-Werte der s_2-Linien zwischen 20 und 400 mA mitgeteilt. In einem Anhang wird die Formel für die Intensität einer Spektrallinie bei Berücksichtigung der Absorption in endlicher Schichtdicke kurz abgeleitet.

1. Unsere Deutung der in der vorangehenden Arbeit (U.a.D. V.) beschriebenen Versuche über negative Dispersion an elektrisch erregtem Neon bei hohen Stromdichten beruht auf der Annahme, daß die Atomdichte der p_k-Zustände mit wachsendem Strom innerhalb des untersuchten Bereiches zunimmt und oberhalb von 50 mA einen relativ zur Dichte der s-Atome merkbaren Betrag besitzt (Termschema siehe U. a. D. V, Fig. 1).

Um diese Annahme zu prüfen, haben wir nach unmittelbaren Beweisen für den Anstieg der p_k-Atome im kritischen Stromgebiet gesucht

---

* Teil I bis III siehe ZS. f. Phys. **48**, 15—61, 1928; Teil IV ebenda **48**, 192, 1928; Teil V siehe voranstehende Arbeit (im folgenden zitiert als U. a. D. I usw).

** Die vorliegenden Versuche sind zum Teil infolge einer Diskussion mit Herrn D. Roschdestwensky entstanden, dem wir für seine fördernde Kritik auch an dieser Stelle herzlich danken.

und haben diese in zwei Erscheinungen gefunden: erstens in der Absorption und anomalen Dispersion an den auf p_k, speziell auf dem p_{10}-Zustand aufbauenden Linien, und zweitens in der Intensitätszunahme der $s_j - p_k$-Linien mit wachsender Stromstärke.

Wenn nämlich die in U.a.D. V. beschriebene Abnahme der $\mathfrak{R}$-Werte der $s - p$-Linien bei Stromstärken oberhalb 50 mA durch die Zunahme der N_{p_k}-Werte entsteht, so sollte es eventuell möglich sein, anomale Dispersion (a. D.) oder wenigstens die leichter erkennbare Absorption an den Kombinationslinien der p_k mit höheren Niveaus nachzuweisen. Diese Erscheinungen haben ja eine große Dichte der p_k-Atome zur Voraussetzung, allerdings ist außerdem für die Meßbarkeit der Absorption und der a. D. eine genügend große Übergangswahrscheinlichkeit erforderlich. Über diese Versuche wird im ersten Teil (Ziffer 2 bis 4) der vorliegenden Mitteilung berichtet. Der zweite Teil (Ziffer 5 bis 7) handelt von dem Anstieg der Intensität der $s - p$-Linien in dem Stromgebiet zwischen 100 und 400 mA, der den Anstieg der Atomdichte in den oberen Zuständen *dieser* Linien, und das sind wieder die p_k-Zustände, zu bestimmen erlaubt, falls die Selbstabsorption der Linien in geeigneter Weise berücksichtigt wird. Wie dies zu geschehen hat, wird in einem Anhang kurz erläutert.

2. Anomale Dispersion und Absorption an den Kombinationslinien $p_k - s'$ des Neons. Mit der in den vorangehenden Teilen der U.a.D. beschriebenen Apparatur haben wir die Kombinationslinien zwischen p_{10}, p_9, p_8 und höheren Niveaus, soweit sie zwischen 7000 und 8500 Å liegen*, zunächst auf a. D. bei möglichst starken Strömen in der Entladungsröhre untersucht. Zur Entfernung der letzten Spuren von H_2 ließen wir das Neon in bekannter Weise über rotglühendes CuO zirkulieren. Außerdem wurde zur Steigerung der Dispersion in den Gitterspektrographen ein Negativsystem eingebaut, so daß die Brennweite auf 360 cm und die Dispersion auf 1,5 Å/mm erhöht wurde. Bei Stromstärken über 300 mA konnten wir wenigstens an der Linie* 7059 ($2\,p_{10} - 2{,}5\,s_1''$) eine Andeutung der a. D. nachweisen. Die Untersuchungen wurden dadurch erschwert, daß bei den großen Stromdichten (~ 1 Å/qcm) die Emissionslinien sehr intensiv werden und dadurch kleine Effekte eventuell verdecken. Nur bei günstigem Verhältnis von Hakenabstand zu Linienbreite ist der Nachweis des Effektes möglich. Wir schätzen den $\mathfrak{R}$-Wert der Linie 7059 bei 300 mA auf größer als $0{,}01 \cdot 10^{11}$. An den anderen oben genannten Linien konnten wir keine a. D. feststellen.

* Vgl. die Tabelle der Neonlinien bei F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405 1919.

3. Wir haben dann die Absorption dieser Linien untersucht.

Als Lichtquelle für diese Versuche dienten die Neonlinien einer in Längsdurchsicht aufgestellten, mit Neon gefüllten Geisslerröhre aus Quarz mit einer 3 mm weiten und 65 mm langen Kapillare, die vorn ein aufgeschmolzenes planes Fenster trug (vgl. Fig. 1). Sie wurde mit einer 1000 Volt-Gleichstrommaschine betrieben*, meistens mit 700 mA bei 1 mm Hg-Druck. Die 80 cm lange und 8 mm weite Absorptionsröhre war ebenfalls aus Quarz und ist bereits bei den früheren Dispersionsversuchen beschrieben worden (U. a. D. V, 170). Daselbst finden sich auch nähere Einzelheiten über die verwendete großdimensionierte Kathode**, die beim Ausheizen des Rohres bis zur hellen Rotglut erhitzt werden muß. Eine ähnlich gebaute Kathode wurde bei der Kapillarröhre verwendet. Das Absorptionsrohr wurde wieder mit Hilfe einer 10000 Volt-Gleichstrommaschine erregt und bis zu Stromstärken von 800 mA belastet.

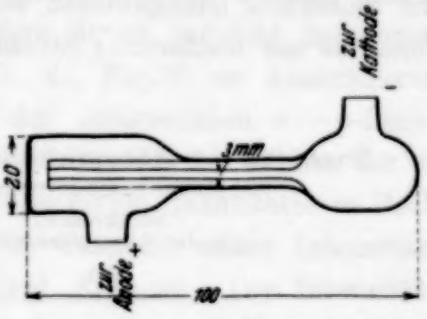


Fig. 1.

Das Licht der Quarzkapillare durchsetzte angenähert parallel die Absorptionsröhre und wurde durch zwei Linsen auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. In der Brennebene der ersten Linse war eine runde Blende angebracht, die so groß war wie das Bild des Kapillarquerschnittes und den Zweck hatte, das Licht der Absorptionsröhre, welche bei hohen Stromstärken sehr stark leuchtete, nach Möglichkeit abzublenden. Der benutzte Spektralapparat war ein Zeisssches Instrument mit konstanter Ablenkung mit einem Zusatz-Geradsichtprisma (Dispersion bei $\lambda = 7000$ 18 Å pro Millimeter). Verwendet wurden die mit Dicaynin A sensibilisierten Eisenberger Extra-Rapid-Platten, Expositionszeiten meistens 1 bis 2 Minuten. Der Strom wurde längere Zeit vor Beginn der Aufnahmen eingeschaltet, damit während der Aufnahmen konstante Verhältnisse herrschten.

Zur Messung der Absorption wurden wie üblich drei Aufnahmen auf der gleichen Platte mit gleicher Expositionszeit gemacht, nämlich von der Emissionsröhre und von der Absorptionsröhre allein und von beiden Röhren zusammen. Auf die gleiche Platte wurden ferner Intensitätsmarken mit gleicher Expositionszeit gedruckt. Dies geschah mit Hilfe eines Zeissschen Platinstufenfilters, welches mit dem kontinuierlichen Licht eines freihängenden Nernststiftes beleuchtet und in bekannter Weise*** auf den Spalt eines kleineren Spektrographen abgebildet wurde. Die Benutzung einer Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum erwies sich als notwendig, weil sich mit den Neonröhren keine gleichmäßige Beleuchtung des Spektrographenspaltes (ohne Stufenfilter) erzielen ließ. Außerdem zeigten sich bei den Aufnahmen mit Stufenfilter Interferenzstreifen, die ihren Sitz in diesem hatten und die erst im kontinuierlichen Spektrum bei abgeändertem Strahlengang verschwanden.

---

* Zum Zünden reicht die angelegte Spannung von 1000 Volt nicht, man benutzt dazu in üblicher Weise einen Hochfrequenz-(Ultralux-)Apparat.

** Die zunächst angestellten Versuche mit Glühkathoden führten nicht zum Ziel, da die Kathode häufig durchbrannte.

*** Vgl. z. B. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

Photometriert wurde mit dem Hartmannschen Mikrophotometer Diese subjektiven Messungen wurden teilweise mit dem selbstregistrierenden Mikrophotometer von Zeiss in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt nachkontrolliert.

Um die Gleichförmigkeit der Spaltbeleuchtung zu prüfen, wurden wiederholt Aufnahmen ohne Stufenfilter gemacht; die Abweichungen lagen innerhalb der Meßfehler*. Die Genauigkeit der erhaltenen Absorptionswerte beträgt etwa 10%.

4. Mit besonderer Sorgfalt wurde die Absorption an der Linie 7059 ($p_{10} - s_1''$) untersucht, weil hier der Effekt am größten war. Auch an der Linie 7051 ($p_{10} - s_1'$) konnte bei Stromstärken über 200 mA Absorption mit Sicherheit nachgewiesen werden, doch war sie zu klein, als daß ihre Zunahme mit wachsender Stromstärke quantitativ verfolgt werden konnte.

Tabelle 1.

Ergebnisse der Absorptionsmessungen an der Linie 7059 ($p_{10} - s_1''$).

Stromstärke in der Absorptionsröhre mA	Absorption (Mittelwerte) %
25	0
50	7
100	22
250	45

Zum Vergleich wurde auch die Linie 7032 ($s_5 - p_{10}$) untersucht, sie ergab folgende Resultate:

bei	8 mA	21%	Absorption
„	50 „	88	„
„	90 „	80	„
„	150 „	81	„

Die schnelle „Sättigung" der Absorption der $s_5 - p_{10}$-Linie entspricht den Messungen der a. D. (vgl. U.a.D. II. und V.) und beruht auf der Sättigung der N_{s_5}-Werte; dagegen setzt die Absorption der Linie $p_{10} - s_1''$ (7059) erst bei etwa 50 mA ein, gerade wie das fächerartige Auseinanderlaufen der reduzierten $\overline{\mathfrak{R}}$-Werte der verschiedenen s_5-Linien (s. Fig. 5, U.a.D. V.), und ebenso wie diese Erscheinung steigt die Absorption an 7059 mit weiter wachsendem Strom an. Dies Ergebnis bestätigt also durchaus unsere in

* Um die zeitlichen Schwankungen der Intensität nach Möglichkeit zu eliminieren, wurde die Reihenfolge der Aufnahmen variiert: während das Licht der Emissionsröhre allein auf die Platte einwirkte, mußte die Absorptionsröhre stromlos sein; deshalb wurde bald die eine, bald die andere zuerst photographiert, und diese Aufnahmen wurden in umgekehrter Reihenfolge am Schluß wiederholt.

der Einleitung genannte Voraussetzung, daß jene Erscheinung des „Auseinanderlaufens" der $\mathfrak{R}$-Werte auf dem Anwachsen der Atomdichten in den p-Zuständen beruht, und ist eine bindende Bestätigung der Richtigkeit unserer Deutung der beobachteten Erscheinung durch „negative Dispersion".

5. Intensitätsverteilung und Intensitätsanstieg einiger $s-p$-Linien mit wachsendem Strom. Die im vorangehenden beschriebene photometrische Anordnung haben wir benutzt, um den Anstieg der Intensitäten der $s_j - p_k$-Linien in dem 80 cm langen Rohr mit wachsendem Strom zu messen. Das Ziel der Versuche war, auf diese Weise das Anwachsen der Atomdichte der p_k-Zustände mit dem Strom unmittelbar zu messen und so die aus den Änderungen der a. D. mit dem Strom indirekt berechnete Zunahme dieser Atomdichten (s. U. a. D. V., Fig. 6) zu kontrollieren. Naturgemäß ist die Intensitätsänderung der untersuchten $s-p$-Linien in dem langen Rohr nicht allein durch die Änderung der Dichte der p_k-Atome bestimmt, vielmehr muß die Selbstabsorption quantitativ in Rechnung gesetzt werden. Dies ist nur möglich, wenn die wahre Intensitätsverteilung (I. V.) der Linien bekannt ist (vgl. Anhang). Der Intensitätsmessung selbst mußte deshalb eine Untersuchung dieser I. V. vorangehen. Diese wird in Ziffer 6 beschrieben. Sie führte zum Ergebnis, daß die I. V. eine Dopplerverteilung ist. Sie erlaubte zugleich die Geschwindigkeit der emittierenden Neonatome zu berechnen. Da außerdem die $\mathfrak{R}$-Werte der untersuchten Linien unter genau gleichen Bedingungen von Rohrweite, Gasdruck, Erregungsart, Stromstärke durch frühere Messungen bereits bekannt waren oder mit derselben Anordnung wie früher neu bestimmt wurden, sind alle Daten gegeben, um aus dem Anstieg der Intensität dieser Linien die Zunahme der Atomdichte im p-Zustande zu berechnen. Wie nämlich im Anhang der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, ist die Intensität einer $k-j$-Linie einer leuchtenden Schicht der Dicke l bei Dopplerverteilung

$$J_l = N_k A_{kj} l . S . h \nu_{kj}, \tag{1}$$

wobei

$$S_{\text{Doppler}} = 1 - \frac{C}{2\sqrt{2}} + \frac{C^2}{3!\sqrt{3}} - \frac{C^3}{4!\sqrt{4}} + - \cdots (-1)^n \frac{C^n}{(n+1)!\sqrt{n+1}} \cdots$$

$$C = \frac{2\mathfrak{R}\varepsilon^2 l}{m \nu_0 \bar{q}}, \quad \bar{q}^2 = \frac{8\bar{q}^2}{3\pi} = \frac{8 R_0 T}{\pi M}$$

$\bar{q}$ die mittlere Geschwindigkeit der Atome, R_0 die Gaskonstante und M das Molekulargewicht ist.

In $\mathfrak{R}$ ist die Atomdichte im *unteren* Zustande N_j der Linie, in zweiter Annäherung auch die Atomdichte im oberen Zustande N_k enthalten. Außer

N_k werden sich sowohl N_j wie $\bar{q}$, also auch S im allgemeinen mit den äußeren Bedingungen, z. B. mit dem Strom, ändern. In der Tat zeigen unsere Versuche, daß der Faktor S den aus der Intensitätsmessung berechneten Anstieg der N_k-Werte wesentlich beeinflußt.

6. Die I. V. der Neonlinien haben wir mit Perot-Fabry-Etalons* nach der von P. P. Koch ausführlich beschriebenen Methode und Vorschrift** untersucht, und zwar in kurzer und langer Neonschicht und bei verschiedener Stromstärke. Es standen Etalons von 2, 5, 10, 15 und 30 mm Plattenabstand zur Verfügung, die in den Strahlengang des Zeiss-Spektrographen zwischen Kollimator und Prisma eingesetzt werden konnten.

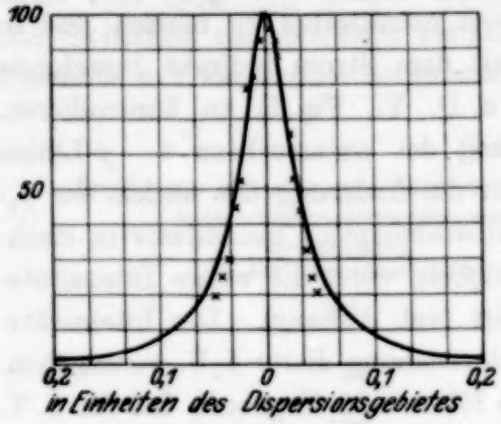


Fig. 2.
Monochromatische Intensitätsverteilung.
Ausgezogene Kurve:
berechnet nach $J = \frac{1}{1 + \frac{4\varrho}{(1-\varrho)^2}\sin^2 x}$
für $0 < x < \pi$ mit $\varrho = 0{,}83$.
××× gemessen mit Etalon von 2 mm.

Mit dem 2 mm dicken Etalon wurde die „monochromatische" Intensitätsverteilung ermittelt. Sie stimmte gut überein mit der theoretischen I. V., die mit Hilfe des Reflexionskoeffizienten ϱ der Silberbelegung der Platten bzw. des geometrischen Mittelwertes dieses Koeffizienten der zwei Platten $\sqrt{\varrho_1 \varrho_2} = 0{,}83$ berechnet war (siehe Fig. 2). Diese Übereinstimmung zeigt die Güte der Planheit der Platten***.

Bei Benutzung der Etalons mit größerem Plattenabstand zeigten die meisten der $s - p$-Linien Selbstumkehr (S. U.), d. h. eine Einsattlung in der Mitte der Linie, die natürlich eine zuverlässige Bestimmung der I. V. sehr erschwert oder ganz unmöglich macht. Dabei wurde dasselbe 80 cm lange Rohr von 8 mm Durchmesser in Längsdurchsicht verwendet, das zu den Versuchen der a. D. im Teil V gedient hatte. Die S. U. rührt vermutlich von angeregten s-Atomen her, die aus der Entladungsbahn in den vorgelagerten, nicht leuchtenden Teil hineindiffundierten. Nur die Linien

* Die Etalons wurden von der Firma Zeiss in vortrefflicher Ausführung mit Zwischenringen aus Invar geliefert. Das Reflexionsvermögen der mit Ag belegten Platten wurde uns von der Firma angegeben.

** P. P. Koch, Ann. d. Phys. **34**, 377, 1911; **42**, 1, 1913.

*** Eine mit etwas größerem Reflexionsvermögen berechnete Kurve würde mit den Meßpunkten noch etwas besser übereinstimmen.

mit relativ kleinen $\mathfrak{N}$-Werten zeigten keine S. U. Von diesen wurde die Linie 6304 ($s_4 - p_6$) auf ihre I. V. möglichst genau untersucht. Und zwar nicht nur in der sehr langen Schicht von 80 cm, sondern auch in der 100 mal kleineren Schichtdicke von 0,8 cm, um zugleich die theoretisch bekannte, experimentell aber wohl noch nicht untersuchte Abhängigkeit der I. V. von der Schichtdicke zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde mit totalreflektierenden Prismen das senkrecht zur Achse des langen Rohres ausgesandte Licht in den Spektrographen geleitet, so daß die kurze und die lange Schicht unmittelbar nacheinander untersucht werden konnten.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 3 und 4 graphisch dargestellt. Dabei sind die subjektiv und objektiv mikrophotometrisch gemessenen Schwärzungen mittels geeigneter Intensitätsmarken auf Intensitäten umgerechnet. Fig. 3 zeigt die so gemessene I. V. der Linie 6304 bei 100 mA 1. in kurzer Schicht ($l = 0{,}8$ cm) mit dem 15 mm-Etalon aufgenommen (. . . .), 2. dieselbe Linie mit dem 30 mm-Etalon (○○○), 3. in langer Schicht ($l = 80$ cm) mit dem 15 mm-Etalon (×××). Die „ganze Halbwertsbreite" (H. B.) ist im Falle 1. 0,023 Å; im Falle 2. ist die H. B. nur $0{,}018_5$ Å, ein Beweis, daß der 15 mm-Etalon zur Auflösung nicht ausreicht. Trotzdem mußte die lange Schicht mit dem 15 mm-Etalon untersucht werden, da sie so breit ist, daß das Dispersionsgebiet des 30 mm-Etalons zu klein ist.

Um zu untersuchen, ob die mit dem 30 mm-Etalon gemessene I. V. der kurzen Schicht bereits die „wahre" ist, wurde in bekannter Weise die „monochromatische" I. V. der gemessenen I. V. überlagert; das Ergebnis dieser Untersuchung lieferte eine Kurve, die fast genau mit der gemessenen I.V. übereinstimmte; ihre H. B. ist 0,020, also $0{,}001_5$ Å größer als die direkt gemessene H. B. Doch liegt dieser Unterschied wohl innerhalb der Meßgenauigkeit, so daß wir glauben, daß die mit dem 30 mm-Etalon gefundene I. V. in der Tat die „wahre" ist.

Schließlich wurde mittels der für endliche Schichtdicke l bei Dopplerverteilung gültigen Formel:

$$J(\nu) = 1 - e^{-Ce^{-\beta^2(\nu-\nu_0)^2}} \tag{2}$$

$$\left(\text{wobei } C = \frac{2\varepsilon^2 \mathfrak{N} l}{m \nu_0 \bar{q}}, \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \text{ und } \beta^2 = \frac{4c^2}{\pi \nu_0^2 \bar{q}^2} \text{ ist}\right),$$

die mittlere Geschwindigkeit $\bar{q}$ berechnet*, die die gemessene I.V. am besten darstellt. Es ergab sich $\bar{q} = 5{,}05 \cdot 10^4$ cm/sec. Die mit diesem Wert, mit $l = 0{,}8$ cm, und $\mathfrak{N} = 0{,}6 \cdot 10^{11}$ berechnete I. V.* ist in Fig. 3 als aus-

* Der Wert von $\mathfrak{N}$ ist unter den Bedingungen der vorliegenden Intensitätsmessungen aus der a. D. neu bestimmt worden.

gezogene Kurve eingezeichnet. Man sieht, daß die Meßpunkte (○○○) so gut auf der Kurve liegen, wie die Meßgenauigkeit erwarten läßt. Diesem Wert $\bar{q}$ entspricht die Temperatur $T = 245^0$ ($t = -18^0$ C). Da die Röhre mit laufendem Leitungswasser gekühlt wurde, ist die wahre Temperatur nicht kleiner als 10^0 C. Der Unterschied von etwa 10% in T liegt wohl noch innerhalb der Meßgenauigkeit. Jedenfalls sind hiernach keine anderen Ursachen als die Temperaturbewegung für die I. V. der untersuchten Linie maßgebend. Die auf die gleiche Weise untersuchte Linie 6266 ($s_3 p_5$) ergab $\bar{q} = 5{,}1 \cdot 10^4$ und $T = 250^0$, also gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen an der Linie 6304. Nach der gleichen Formel (2) und mit dem gleichen

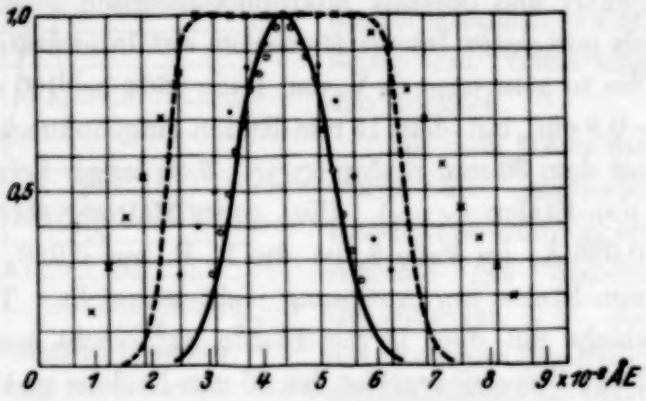


Fig. 3.
Intensitätsverteilung der Neonlinie 6304 in kurzer und in langer Schicht bei 100 mA.
Die ausgezogene und die gestrichelte Kurven sind berechnet nach der Formel

$$J = 1 - e^{-C \cdot e^{-\beta^2 (\nu_0 - \nu)^2}},$$

wo $C = \frac{2\Re \cdot e^2/m \cdot l}{\nu_0 \bar{q}}$, $\beta^2 = \frac{4c^2}{\pi \nu_0^2 \bar{q}^2}$ für $\Re = 0{,}6 \cdot 10^{11}$, $\bar{q} = 5{,}05 \cdot 10^4$ cm/sec.
$l = 0{,}8$ cm für die ausgezogene Kurve, $l = 80$ cm für die gestrichelte Kurve.
××× gemessen in der Schicht von 80 cm mit Etalon 15 mm,
●●● " " " " " 0,8 " " " 15 "
○○○ " " " " " 0,8 " " " 30 "

Wert von $\bar{q}$, aber mit $l = 80$ cm, wurde die I. V. für die Linie 6304 berechnet und so die gestrichelte Kurve der Fig. 3 erhalten. Wie man sieht, entspricht der breite horizontale Teil genau den Messungen (×××), der gemessene Abfall an den Rändern ist allerdings merklich weniger steil als der der theoretischen Kurve, dies liegt wohl zum Teil an der mangelnden Auflösung, da diese Aufnahme ja mit dem 15 mm-Etalon gemacht werden mußte (s. oben), der Abfall der Dopplerverteilung bei der langen Schicht aber sogar steiler und deshalb schwerer „auflösbar" ist als bei der kurzen Schicht*.

* Ein Einfluß der Strahlungs- oder Stoßdämpfung kommt auch bei dieser langen Schicht unserer Meinung nach noch nicht in Betracht.

Entsprechende Messungen wurden schließlich noch bei 400 mA an der Linie 6304 ausgeführt. Die an der kurzen Schicht erhaltene I. V. fällt beinahe mit der bei 100 mA zusammen, die I. V. bei 400 mA ist etwas breiter (H. B. 0,021 Å gegen 0,018 bei 100 mA) und entspricht einer Temperatur $T = 341^0$ ($t = 70^0$, $\bar{q} = 5{,}9 \cdot 10^4$ cm/sec); diese höhere Temperatur ist nicht unwahrscheinlich, da die viermal so große Stromenergie sicherlich eine wesentlich größere Erwärmung des Gases bewirkt, die durch Kühlung der Wand vielleicht nicht völlig beseitigt werden kann. Möglicherweise kann die geringe Verbreiterung aber auch an einer Einwirkung der großen Elektronen- und Ionendichte auf die I. V. liegen. Berechnet man mit

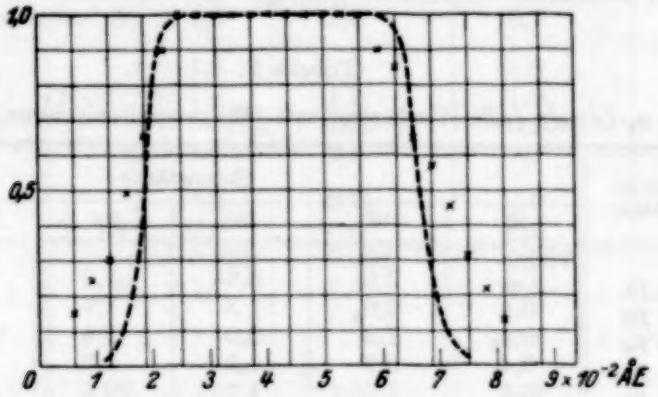


Fig. 4.
Intensitätsverteilung der Linie $\lambda = 6304$ bei 400 mA in 80 cm langer Schicht.
××× gemessen.
——— berechnet nach (2) mit $\mathfrak{N} = 0{,}6 \cdot 10^{11}$, $\bar{q} = 5{,}95 \cdot 10^4$.

$T = 341^0$ nach der Formel (2) die I. V. der 80 cm langen Schicht*, so erhält man eine Kurve, die wieder bis auf den Abfall am Rande mit den gemessenen Werten (×××) (Fig. 4) übereinstimmt.

Der eventuelle Einfluß dieser höheren Temperatur auf die Dichte der angeregten Atome ist bereits in U. a. D. V. besprochen worden.

7. Die im vorangehenden beschriebenen Versuche haben die Daten geliefert, mit Hilfe deren der Anstieg der Atomdichte in den p-Zuständen bei wachsendem Strom nach Gleichung (1) berechnet werden kann, wenn der entsprechende Anstieg der Intensitäten gemessen ist.

Diese Intensitätsmessungen haben wir an den Linien 7032 ($s_5 - p_{10}$), 6929 ($s_2 - p_8$), 6334 ($s_5 - p_8$) und 6304 ($s_4 - p_8$) ausgeführt, und zwar in der langen Schicht von 80 cm mit 0,8 cm weitem Rohr. Allerdings war nur die letztgenannte Linie ganz frei von Selbstumkehr (notabene unter

* Der zugehörige $\mathfrak{N}$-Wert der Linie 6304 ergab sich auch bei 400 mA zu $0{,}6 \cdot 10^{11}$.

den hier benutzten Bedingungen, vgl. S. 194) und sie wurde deshalb am genauesten untersucht. Die Linie 6929 zeigte ein wenig S. U., die beiden anderen Linien wurden trotz S. U. gewählt, um die gleichen s_5-Linien wie bei der negativen Dispersion zu untersuchen. Bei Beobachtung senkrecht zur Rohrachse erhielten wir zwar keine S. U.; jedoch ist die Intensität der Röhre nicht gleichmäßig über den Querschnitt verteilt, in der näheren Umgebung der Rohrachse herrscht größere Helligkeit als nahe der Rohrwandung, und da die Messungen der a. D. in Längsdurchsicht der Rohre gemacht sind, entspricht ihnen der Intensitätsanstieg der langen Schicht besser als der der kurzen Schicht senkrecht zur Rohrachse; tatsächlich war letzterer wesentlich geringer als ersterer.

Tabelle 2.

$\mathfrak{N}$-Werte von s_2-Linien (alle Werte sind mit 10^{11} zu multiplizieren) bei 1 mm Druck.

λ	Kombination	Stromstärke: 20	50	100	200	300	400 mA
5852	$s_2\,p_1$	—	0,6	0,9	1,3	—	1,2
6598	$s_2\,p_2$	0,4	$0,6_6$	1,3	1,7	1,6	1,6
6678	$s_2\,p_4$	$0,4_5$	1,2	2,0	2,6	2,7	2,3
6717	$s_2\,p_5$	0,4	0,7	1,2	1,7	1,6	1,5
6929	$s_2\,p_6$	0,4	1,2	1,7	2,3	—	2,1
7174	$s_2\,p_8$	0,2	0,3	$0,3_4$	0,5	—	0,5

Die Ergebnisse der Intensitätsmessungen der vier genannten Linien bei Strömen zwischen 100 und 400 mA sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Daselbst sind ferner die zugehörigen $\mathfrak{N}$-Werte angegeben, die Werte der Linien s_2p_6 und s_4p_6 sind neu gemessen (vgl. auch Tabelle 2, die die neu gemessenen $\mathfrak{N}$-Werte von sechs s_2-Linien enthält*). Mit Benutzung dieser $\mathfrak{N}$-Werte, mit $l = 80$ cm und mit $\bar{q} = 5{,}05 \cdot 10^4$ bei 100 mA bzw. $\bar{q} = 5{,}9 \cdot 10^4$ bei 400 mA (siehe vorige Seite) sind die Werte von

$$C = \frac{2\,\mathfrak{N}\,e^3\,l}{m\,v_0\,\bar{q}}$$

berechnet, und die ihnen nach Tabelle 4 (vgl. Anhang) entnommenen S-Werte sind ebenfalls in Tabelle 3 zusammengestellt. So konnten schließlich die Atomdichten N_p für die Zustände p_{10}, p_8 und p_6 nach Gleichung (1) berechnet und in Tabelle 3 in der vierten Horizontalreihe für jede der vier Linien eingetragen werden. In der darauffolgenden Reihe stehen die aus

* Die Werte sind mit und ohne Negativsystem gemessen worden, doch beträgt ihre Genauigkeit wegen ihrer geringen Größe nicht mehr als 10 bis 20%.

Tabelle 3.

λ	Kombination		$i =$ 100	200	300	400 mA
7032	$s_5\ p_{10}$	$J =$	1,0	2,8	5,3	6,7
		$\mathfrak{N} \cdot 10^{11} =$	3,0	$2,8_4$	$2,3_6$	2,0
		$S =$	0,0051	0,0057	0,0070	0,0087
		$N_p =$	1,0	2,5	3,9	4,0
Aus Dispersionsmessungen:		$N_p =$	1,0	2,4	4,8	5,9
6334	$s_5\ p_8$	$J =$	1,0	2,7	5,0	8,3
		$\mathfrak{N} \cdot 10^{11} =$	2,7	$2,6_5$	$2,2_3$	1,9
		$S =$	0,0062	0,0066	0,0077	0,010
		$N_p =$	1,0	2,5	4,0	$4,8_5$
Aus Dispersionsmessungen:		$N_p =$	1,0	2,0	6,7	11,6
6929	$s_2\ p_6$	$J =$	1,0	3,5	5,6	6,7
		$\mathfrak{N} \cdot 10^{11} =$	1,4	1,9	$1,9_5$	$1,7_5$
		$S =$	$0,010_5$	$0,009_3$	$0,009_5$	0,010
		$N_p =$	1,0	4,0	6,2	7,0
6304	$s_4\ p_6$	$J =$	1,0	$2,7_5$	4,9	8,3
		$\mathfrak{N} \cdot 10^{11} =$	0,6	0,6	0,6	0,6
		$S =$	0,025	0,026	0,027	$0,028_5$
		$N_p =$	1,0	2,6	4,5	7,3
Aus Dispersionsmessungen an 6143	$s_5\ p_6$	$N_p =$	1,0	2,0	7,2	10,0

den Messungen der a. D. der vorangehenden Arbeit (dortige Tabelle 3) berechneten relativen N_p-Werte, wobei der Wert bei 100 mA jedesmal gleich 1 gesetzt ist. Man sieht, daß qualitative Übereinstimmung herrscht: auch nach unseren Intensitätsmessungen steigen die N_p-Werte zwischen 100 und 400 mA stark mit dem Strom an, nämlich auf den vier- bis siebenfachen Wert, und zwar die p_{10}-Atome weniger als die p_6-Atome (vgl. Fig. 6 der vorangehenden Arbeit). Allerdings ist der Anstieg nach den Dispersionsmessungen zum Teil noch erheblich stärker als nach den Intensitätsmessungen, doch ist quantitative Übereinstimmung dieser beiden gänzlich voneinander verschiedenen Meßreihen auch nicht zu erwarten, da die Helligkeit der $s - p$-Linien, also auch die Atomdichte der p-Zustände merklich vom Abstand von der Achse der Röhre abhängt und beide Methoden gewisse Mittelwerte über den Rohrquerschnitt liefern. Außerdem kann bei den Intensitätsmessungen die zum Teil vorhandene Selbstumkehr, speziell an der Linie 6334, Fehler bewirken, bei den Dispersionsmessungen sind die N_p-Werte erst auf Grund der extrapolierten $\overline{N}_{s_5}$-Werte gewonnen und besonders die kleinen Werte bei 100 mA (0,02 und 0,03) sind sehr unsicher.

Jedenfalls bestätigen unsere hier mitgeteilten Intensitätsmessungen und die aus ihnen gezogenen Schlüsse durchaus unsere frühere Deutung der verschiedenartigen Abnahme der a. D. an den verschiedenen s_5-Linien durch negative Dispersion und durch den Anstieg der Dichte der p-Atome.

Ferner zeigt unsere Tabelle 3 den großen Einfluß der Selbstabsorption, der sich in der Abweichung der S-Werte vom Wert 1 und in ihrer sehr verschiedenen Größe äußert.

Diese Selbstabsorption — mit der nicht die Selbstumkehr in der Mitte der Linie infolge Inhomogenität, sondern die Absorption des Lichtes der Linie in der homogen-leuchtenden Schicht selbst gemeint ist — ist in unserem Falle der sehr starken Erregung des Neons so groß, daß sie auch in der kurzen Schicht von 0,8 cm bei Beobachtung senkrecht zur Rohrachse eine merkliche Rolle für die Intensität der Linien spielt. Selbst bei der Linie 6304 mit dem relativ kleinen $\mathfrak{N}$-Wert ($0{,}6 \cdot 10^{11}$) ist bei $l = 0{,}8$ cm $C \sim 10$, also ist $S \sim 0{,}19$ und nimmt mit abnehmendem C zunächst annähernd proportional zu. Erst bei $C = 0{,}03$ ist $S \sim 0{,}99$! Hieraus erhellt, wie auch aus älteren Untersuchungen von Ladenburg-Reiche hervorgeht und wie kürzlich Minkowski in anderem Zusammenhang betonte, welche großen Fehler man begehen kann, wenn man diese Selbstabsorption nicht berücksichtigt und die Intensität einer Spektrallinie so, wie das häufig geschehen ist, unmittelbar als Maß der Atomdichte im oberen Zustande der Linie und der Übergangswahrscheinlichkeit ansieht. Für derartige Schlüsse muß man entweder die für die Intensität maßgebende Absorption selbst messen*, oder wenigstens annähernd die $\mathfrak{N}$-Werte der Linie und — bei Dopplerverteilung — die Geschwindigkeit $\bar{q}$ der Zentren bestimmen und die Summe S der Gleichung (1) in Rechnung setzen. Bei anderer I. V. der Linie sind entsprechende Messungen und Berechnungen erforderlich (vgl. Anhang).

Anhang

von **R. Ladenburg.**

Die Intensität einer Spektrallinie mit Berücksichtigung der Absorption in der leuchtenden Gasschicht.

Es sei $\alpha_\nu = \dfrac{4\pi n \varkappa_\nu}{\lambda}$ der Absorptionskoeffizient, $n\varkappa$ der Extinktionskoeffizient innerhalb einer Spektrallinie, l die Länge einer homogen er-

* Vgl. H. Kohn und H. Jakob, Phys. ZS. **27**, 819, 1926 sowie R. Minkowski, ZS. f. Phys. **63**, 188, 1930.

regten Schicht; dann ist das der „Gesamtabsorption" nach Ladenburg-Reiche* (L.-R.) entsprechende Absorptionsvermögen der Schicht l

$$\mathfrak{A}_l = \int_0^\infty (1 - e^{-\alpha_\nu l})\, d\nu, \tag{1}$$

$\nu = c/\lambda$ die Frequenz.

a) Wenn die Intensitätsverteilung (I. V.) innerhalb der Linie allein durch den Dopplereffekt der unregelmäßig bewegten Atome bestimmt ist, so ist**

$$\alpha_\nu . l = C e^{-\beta^2 (\nu - \nu_0)^2}, \tag{2}$$

wobei

$$C = \frac{2 \Re \varepsilon^2 l}{\nu_0 m \bar{q}}, \quad \beta = \frac{2c}{\sqrt{\pi}\, \nu_0 \bar{q}}, \quad \bar{q} = \sqrt{\frac{8 R_0 T}{\pi M}}$$

und die ganze Halbweite der Linie bei unendlich dünner Schicht im Frequenzmaß

$$\delta = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\beta}$$

ist. Dann wird

$$\mathfrak{A}_l = \frac{\pi \varepsilon^2}{m c} \Re l S, \tag{3}$$

wobei

$$S_{\text{Doppler}} = 1 - \frac{C}{2\sqrt{2}} + \frac{C^2}{6\sqrt{3}} - \cdots (-1)^n \frac{C^n}{(n+1)!\sqrt{n+1}} + \cdots \tag{3a}$$

b) Ist die I. V. der Linie gemäß der klassischen Dispersionstheorie bestimmt, herrscht also „Dispersionsverteilung" (infolge Strahlungsdämpfung, Lorentzscher Stöße usw.), so ist

$$\alpha_\nu l = \frac{B}{4\left(\frac{\nu - \nu_0}{\vartheta}\right)^2 + 1}, \tag{4}$$

wobei

$$B = \frac{2 \Re \varepsilon^2 l}{m c \vartheta}$$

und ϑ, die Dämpfungskonstante, gleich der ganzen Halbweite der Linie bei unendlich dünner Schicht im Frequenzmaß ist. Integriert man wieder

---

* R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913 (im folgenden zitiert als L.-R. I).

** Vgl. R. Ladenburg und F. Reiche, Sitzungsber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur 1914; C. R. **158**, 1788, 1914 (L.-R. II). F. Reiche, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 3, 1913 (R.). R. Ladenburg, ebenda **16**, 765, 1914 (L.). R. Minkowski, ZS. f. Phys. **63**, 188, 1930 (M.).

über ν gemäß Gleichung (1), so erhält man nach L.-R.* in erster Annäherung (nämlich für nicht zu große Werte von $B \cdot \vartheta^2$) den gleichen Ausdruck (3) wie bei Dopplerverteilung, wobei aber jetzt

$$S_{\text{Disp.}} = e^{-\frac{B}{2}} \cdot \left[J_0\left(\frac{iB}{2}\right) - iJ_1\left(\frac{iB}{2}\right) \right] = 1 - \frac{B}{4} + \cdots \qquad (3\,\text{b})$$

J_0 bzw. J_1 sind die Besselschen Funktionen nullter bzw. erster Ordnung. Für große Werte von B wird annähernd

$$(\mathfrak{A}_l)_{\text{Disp.}} = \sqrt{\pi B \vartheta^2} = \sqrt{\frac{2\pi\varepsilon^2 \Re \vartheta l}{mc}}. \qquad (5)$$

Wenn die Schichtdicke l *sehr* klein ist und etwa den Wert l_0 besitzt, wird* sowohl im Falle a) wie b)

$$\mathfrak{A}_{l_0} = \frac{\pi\varepsilon^2}{mc} \Re . l_0, \qquad (6)$$

also unabhängig von den speziellen Eigenschaften der Gasschicht. Andererseits ist nach dem Einsteinschen Ansatz** mit Berücksichtigung der „erzwungenen Emission" (der negativen Absorption) das quantentheoretische Absorptionsvermögen.

$$(\mathfrak{A}_{l_0})_{\text{quant.}} = \frac{h\nu}{c} (N_i B_{ij} - N_j B_{ji}) . l_0. \qquad (7)$$

Dabei ist N_i bzw. N_j die Dichte der Atome im Zustande i bzw. j, g_i und g_j sind die zugehörigen statistischen Gewichte, B_{ij} bzw. B_{ji} die Einsteinschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten der erzwungenen Emission und Absorption. Letztere sind mit dem Koeffizienten der spontanen Emission A_{ji} nach Einstein durch die bekannten Beziehungen verknüpft

$$B_{ij} = B_{ji} \frac{g_j}{g_i} = A_{ji} \frac{g_j}{g_i} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3}.$$

Daher wird

$$(\mathfrak{A}_{l_0})_{\text{quant.}} = N_i A_{ji} \frac{g_j}{g_i} \frac{c^2 l_0}{8\pi\nu^2} \left(1 - \frac{N_j}{N_i} \frac{g_i}{g_j}\right). \qquad (7\,\text{a})$$

Aus den Beziehungen (6) und (7a) folgt die Bedeutung von $\Re$:

$$\Re = N_i A_{ji} \frac{g_j}{g_i} \frac{mc^3}{8\pi^2\varepsilon^2\nu^2} \left(1 - \frac{N_j}{N_i} \frac{g_i}{g_j}\right) = N_i f_{ji} \left(1 - \frac{N_j}{N_i} \frac{g_i}{g_j}\right). \qquad (8)$$

---

* a. a. O. L.-R. I. Da dort mit ν die Kreisfrequenz bezeichnet wird, ist das dortige Integral $R' = 2\pi\mathfrak{A}$, ebenso die dort benutzte Dämpfungskonstante $\nu' = 2\pi\vartheta$. Dagegen ist das dortige r mit unserem B identisch.

** A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 318, 1916; Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

So ergibt sich ohne weiteres die vollständige Formel für $\mathfrak{N}$ einschließlich der Glieder negativer Absorption und Dispersion*.

Die gesuchte Intensität, d. h. die Gesamtemission im Bereich der Spektrallinie erhält man auf Grund des verallgemeinerten Kirchhoffschen Satzes, daß das Verhältnis von Emissions- und Absorptionsvermögen einer Spektrallinie unabhängig von Schichtdicke und Erregungsbedingung einen innerhalb der Linie praktisch konstanten Wert $\mathfrak{e}$ hat, den man etwa als Stärke der Anregung der Linie bezeichnen kann**. Ist $\mathfrak{E}_l$ das dem Absorptionsvermögen entsprechende Emissionsvermögen der Schicht l und $\mathfrak{E}_0$ sein Wert für die sehr kleine Schichtdicke l_0, so ist also

$$\frac{\mathfrak{E}_0}{\mathfrak{A}_0} = \frac{\mathfrak{E}_l}{\mathfrak{A}_l} = \mathfrak{e}. \tag{9}$$

Nach Einstein ist

$$\mathfrak{E}_0 = N_j A_{ji} h \nu_{ji} l_0,$$

also wird bei „Dopplerverteilung" bzw. bei „Dispersionsverteilung" nach (3) und (9)

$$\mathfrak{E}_l = N_j A_{ji} h \nu_{ji} S.l, \tag{10}$$

wo S_{Doppler} die in (3a) bzw. $S_{\text{Disp.}}$ die in (3b) angegebene Bedeutung hat.

Für das Verhältnis $\mathfrak{E}/\mathfrak{A}$ ergibt sich ferner als „Stärke der Anregung"

$$\mathfrak{e} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^2} \frac{1}{\frac{N_i}{N_j}\frac{g_j}{g_i} - 1}, \tag{11}$$

ein Ausdruck, der mit dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers der Temperatur Θ identisch wird, wenn zwischen den Zuständen $i - j$ das der „spezifischen Temperatur" Θ entsprechende statistische Gleichgewicht herrscht, von dem in der voranstehenden Arbeit U. a. D. V. ausführlich die Rede war***, d. h. wenn

$$\ln \frac{N_i}{N_j}\frac{g_j}{g_i} = \frac{h\nu}{k\Theta}$$

ist.

---

* Diese vollständige Formel wurde früher aus der Dispersionsformel von Kramers-Heisenberg abgeleitet (vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 15, 1928). Die obige korrespondenzmäßige Ableitung führt dadurch zur vollständigen Formel, daß das Glied negativer Absorption zur *Absorption* gezählt wurde und nicht wie bei der ersten Ableitung der unvollständigen Formel für $\mathfrak{N}$ (1921) zur *Emission* [vgl. auch die Ableitung bei F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925 sowie im Müller-Pouillet, 11. Aufl., Kap. 28, § 55 (Art. Minkowski)].

** Vgl. F. Reiche, a. a. O.; siehe auch R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 54, 1910; R. Minkowski, a. a. O.

*** Vgl. dazu auch H. Kohn, Phys. ZS. **29**, 49, 1928.

Tabelle 4.

$$S_{\text{Doppler}} = 1 - \frac{C}{2\sqrt{2}} + \cdots (-1) \frac{C^n}{(n+1)!\sqrt{n+1}} + \cdots$$

C	S	$C \cdot S$	C	S	$C \cdot S$
0,10	0,964	0,0964	3,2	0,432	1,385
0,15	0,948	0,142	3,4	0,417	1,415
0,20	0,933	0,187	4,0	0,372	1,488
0,25	0,917	0,229	4,4	0,347	1,530
0,30	0,902	0,270	5	0,316	1,580
0,35	0,887	0,311	6	$0,27_6$	$1,65_6$
0,40	0,872	0,348	7	$0,24_6$	$1,72_0$
0,45	0,859	0,387	8	$0,22_2$	$1,77_8$
0,50	0,844	0,421	9	$0,20_2$	$1,82_0$
0,55	0,831	0,457	10	$0,18_6$	$1,86_0$
0,60	0,818	0,491	12	$0,16_0$	$1,92_7$
0,65	0,806	0,524	14	$0,14_1$	$1,98_0$
0,70	0,793	0,555	17	$0,12_0$	$2,04_0$
0,75	0,780	0,585	20	$0,10_4$	$2,09_0$
0,80	0,768	0,620	25	$0,08_6$	$2,15_4$
0,85	0,757	0,640	30	$0,073_4$	$2,20_0$
0,90	0,745	0,675	35	$0,064_2$	$2,24_8$
0,95	0,734	0,700	40	$0,056_8$	$2,27_9$
1,0	0,725	0,725	45	$0,051_3$	$2,31_0$
1,2	0,683	0,820	50	$0,046_8$	$2,34_0$
1,4	0,646	0,905	60	$0,039_8$	$2,38_7$
1,6	0,616	0,985	70	$0,034_6$	$2,42_5$
1,8	0,584	1,050	80	$0,030_8$	$2,46_2$
2,0	0,556	1,112	90	$0,027_7$	$2,49_5$
2,2	0,532	1,170	100	$0,025_2$	$2,52_0$
2,4	0,507	1,218	200	$0,013_4$	2,69
2,6	0,487	1,267	500	$0,005_8$	2,88
2,8	0,468	1,311	1000	$0,003_0$	3,02
3,0	0,450	1,350			

Tabelle 4 enthält die bei Dopplerverteilung zu C zwischen 0,1 und 1000 gehörigen, von S. Levy berechneten Werte von S und CS. Bis $C = 3{,}0$ sind sie aus der Reihenentwicklung (3a) unmittelbar berechnet; für höhere C-Werte ist nach der bei Ladenburg-Reiche angegebenen Methode*

$$\int_0^\infty \left(1 - e^{-C e^{-\beta^2 (\nu - \nu_0)^2}}\right) d\nu = \frac{2}{\beta} F(C)$$

gesetzt, wo

$$F(C) = \int_0^\infty \left(1 - e^{-C e^{-z^2}}\right) dz, \quad z = \beta(\nu - \nu_0)$$

* a. a. O. L.-R. II; die in der dortigen Tabelle angegebenen Zahlen sind zum Teil durch Druckfehler entstellt.

ist. Für alle $C < 10^5$ erhält man S und $F(C)$ auf vier Dezimalen genau, wenn man für die obere Grenze die Zahl 5 statt unendlich setzt und das Integral durch mechanische Quadratur berechnet. Denn es ist

$$F(C) = \int_0^n \left(1 - e^{-Ce^{-z^2}}\right) dz + \eta \cdot Ce^{-n^2},$$

wo $n > 1$, $C \cdot e^{-n^2} < 1$ und $\eta < 1$ ist, und wenn $10^5 \cdot e^{-n^2} < 10^{-5}$, also $e^{n^2} > 10^{10}$ oder $n = 5$ ist, wird das mit der oberen Grenze $n = 5$ berechnete Integral innerhalb der angegebenen Genauigkeit für alle C-Werte $< 10^5$ identisch mit $F(C)$.

Tabelle 5.

Linienabsorption A_L bei Dopplerverteilung.

C	A_L	C	A_L	C	A_L
0,1	0,070	1,3	0,538	2,5	0,715
0,2	0,129	1,4	0,562	2,6	0,724
0,3	0,181	1,5	0,583	2,7	0,732
0,4	0,232	1,6	0,602	2,8	0,738
0,5	0,284	1,7	0,619	3	0,750
0,6	0,327	1,8	0,634	4	0,800
0,7	0,366	1,9	0,649	5	0,835
0,8	0,401	2,0	0,662	10	0,880
0,9	0,433	2,1	0,675	20	0,895
1,0	0,465	2,2	0,685	100	0,925
1,1	0,491	2,3	0,695	1000	0,950
1,2	0,516	2,4	0,706		

In Tabelle 5 sind ferner die zu $C = 0{,}1$ bis $C = 1000$ gehörigen Werte der „Linienabsorption" A_L zusammengestellt, teilweise der alten Arbeit von L.-R. entnommen*, teilweise der Arbeit von Kopfermann-Tietze**, teilweise von S. Levy neu berechnet. Die Linienabsorption ist dabei definiert durch die Formel***

$$A_L = \frac{\int_0^\infty \left(1 - e^{-a_\nu l}\right)^2 d\nu}{\int_0^\infty \left(1 - e^{-a_\nu l}\right) d\nu}$$

und ist wesentlich verschieden von der „Gesamtabsorption", die ein kontinuierliches Spektrum bzw. ein gewisser endlicher Frequenzbereich derselben innerhalb der Spektrallinien des absorbierenden Gases erfährt. Wegen ihrer theoretischen

---

* Siehe Fußnote * auf voriger Seite.

** H. Kopfermann und W. Tietze, ZS. f. Phys. **56**, 604, 1929 (K.-T.).

*** Vgl. L.-R. I und II.

Bedeutung* schien es uns wichtig, hier auch die vollständige Tabelle der A_L-Werte bei Dopplerverteilung zu geben, obwohl diese Werte in der vorliegenden Arbeit nicht benötigt werden. Für große Werte von C entspricht die Berechnung des Integrals des Zählers von A_L ganz der eben besprochenen Berechnung des Integrals der Gleichung (1).

Zum Schluß möchten wir dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unseren aufrichtigen Dank für die auch zur Durchführung der vorliegenden Arbeit gewährten Mittel aussprechen.

* Siehe L.-R. I und II; M.; K.-T.; A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914; W. Orthmann, ebenda **78**, 601, 1925; M. Schein, ebenda **85**, 257, 1928; P. Kunze, ebenda **85**, 1013, 1928; W. de Groot, ZS. f. Phys. **60**, 617, 1930.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Zwei Bemerkungen zur Dispersion des Hg-Dampfes.

Von **R. Ladenburg** und **G. Wolfsohn** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 16. September 1930.)

1. Nach neuen Dispersionsmessungen an Hg-Dampf ist die Lebensdauer des $^3P_1$-Zustandes $T = (1{,}14 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-7}$, also etwa 14% größer, als bisher meist angenommen wurde. — 2. Die zur Darstellung der Dispersion des Hg neben $\lambda = 2537$ und 1850 Å notwendige dritte Eigenfrequenz bei 1190 Å entspricht zwar der Seriengrenze, ihr großer f-Wert (2,6) beruht aber wahrscheinlich größtenteils auf der Wirkung des ersten gleichzeitigen Quantensprungs beider Valenzelektronen.

1. Kürzlich haben wir die Dispersion des Quecksilberdampfes in der Umgebung der Linie 2537 untersucht und für den f-Wert dieser Linie den in einem großen Druckintervall konstanten Wert $f = 0{,}0255 \pm 0{,}0005$ gefunden*. Aus diesem Wert ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit des zugehörigen Quantensprungs der Wert**

$$A_{ki} = f_{ki} \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{8\pi^2 e^2 \nu_0^2}{mc^3} = 0{,}875 \cdot 10^7,$$

und dessen reziproker Wert, die mittlere Lebensdauer des oberen Zustandes der Linie $2\,^3P_1$, wird somit

$$T = \frac{1}{A_{ki}} = (1{,}14 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-7}.$$

Unmittelbar hat W. Wien*** aus dem Abklingleuchten der Kanalstrahlen diese Lebensdauer zu $1{,}02 \cdot 10^{-7}$ bestimmt; bei diesen Messungen an der Linie 2537 spielt das Nachfüllen des oberen Zustandes der Linie aus höheren Niveaus keine Rolle, da die Leuchtdauer dieser Linie besonders groß ist und die höheren Niveaus bereits auf dem ersten Teil der Bahn der Kanalstrahlteilchen abgeklungen sind. In vielen anderen Fällen des Abklingleuchtens liegen die Verhältnisse umgekehrt, so daß die gemessenen Werte

---

* R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 616, 1930; siehe auch R. Ladenburg, Gött. Nachr. 1929, S. 1.

** Vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.

*** W. Wien, Ann. d. Phys. **73**, 483, 1924.

durch längere Lebensdauer höherer Niveaus entstellt sind, z. B. bei den *D*-Linien des Na*.

Ferner hat Keussler aus der magnetischen Beeinflussung der Polarisation der Resonanzstrahlung den Wert $1{,}13 \cdot 10^{-7}$ gefunden**. Beide Werte stimmen mit dem unseren innerhalb der Meßgenauigkeit überein; der unsrige dürfte wohl der bisher genaueste sein***.

2. Die zweite Bemerkung bezieht sich auf die normale Dispersion des Hg. Nach den neuen Messungen**** läßt sich diese Dispersion zwischen $\lambda = 7000$ und $\lambda = 2600$ mit einer Genauigkeit von 1% durch folgende Werte der Eigenfrequenzen und der zugehörigen f-Werte darstellen:

$$\lambda_1 = 2{,}587 \cdot 10^{-5}; \quad \lambda_2 = 1{,}850 \cdot 10^{-5}; \quad \lambda_3 = 1{,}190 \cdot 10^{-5};$$
$$f_1 = 0{,}0255 \qquad f_2 = 0{,}956 \qquad f_3 = 2{,}591.$$

λ_2 ist die Hauptresonanzlinie $1\,{}^1S - 2\,{}^1P$, λ_3 die Grenze der Hauptserie. Hiernach wäre wieder† der f-Wert der Grenze besonders groß. Es ist aber noch eine andere Deutung möglich. Neue Messungen der kritischen Spannungen des Hg von C. W. Foard†† ergeben einen gut ausgeprägten Knick der Stromspannungskurve bei 11,07 Volt, den der Verfasser einem gleichzeitigen Sprung beider Elektronen des Hg zuordnet. Diese Spannung entspricht der Wellenlänge 1117 Å. Wenn man diesen Wert als λ_3 in die Dispersionsformel einführt, wird der zugehörige f-Wert nur wenig größer als 2,59, und es ist sehr plausibel, daß dem ersten gleichzeitigen Sprung beider Elektronen ein besonders großer f-Wert entspricht. Ob bei anderen Gasen der bisher der Seriengrenze und dem anschließenden Kontinuum zugeordnete große Einfluß auf die Dispersion† ebenfalls dem gleichzeitigen Sprunge mehrerer Elektronen zuzuordnen ist, müssen weitere Untersuchungen lehren.

---

* Vgl. die Versuche von H. Kerschbaum (Ann. d. Phys. **79**, 484, 1926) und die Bemerkungen dazu von R. Ladenburg u. R. Minkowski (Ann. d. Phys. **87**, 298, 1928).

** F. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 810, 1927; siehe auch W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924; R. W. Wood u. A. Ellett, Phys. Rev. **24**, 243, 1924.

*** Der f-Wert von Füchtbauer-Joos-Dinckelacker (Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923) ist dadurch etwas unsicher, daß er aus Messungen unter 10 bis 50 Atm. Fremdgasdruck auf den Druck Null extrapoliert werden mußte; übrigens stimmt er mit unserem vollkommen überein, wenn man die gleiche Dampfdruckkurve wie wir (statt der Knudsenschen) benutzt.

**** G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 634, 1930.

† Vgl. K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, z. B. Ann. d. Phys. **76**, 71, 1925; **78**, 35, 1925.

†† Castle W. Foard, Phys. Rev. **35**, 1187, 1930.

Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H^-, He, Li^+, Be^{++} usw.

Von **Egil A. Hylleraas** in Oslo.

(Eingegangen am 1. September 1930.)

Es wird die Ionisierungsenergie des normalen Heliums und der mit ihm analogen Atomkonfigurationen berechnet. Diese Probleme werden in ein einheitliches Problem zusammengefaßt, in dem die reziproke Kernladung als kontinuierlicher Störungsparameter aufgefaßt wird. Für die Gesamtenergie ergibt sich:

$$E = Rh\left(-2Z^2 + \frac{5}{4}Z - 0{,}31\,488 + 0{,}01\,752\,\frac{1}{Z} - 0{,}00\,548\,\frac{1}{Z^2}\right).$$

Das *erste* Glied in dieser Entwicklung nach $1/Z$ ist die bekannte ungestörte Energie, das *zweite* Glied erhält man durch eine gewöhnliche Störungsrechnung. Die Bestimmung der beiden Glieder fordert nur die Kenntnis der Eigenfunktion *nullter* Näherung, d. h. das *erste* Glied in der entsprechenden Entwicklung der Eigenfunktion. — Das *dritte* Glied läßt sich nach einem schnell konvergierenden Rechenverfahren beliebig genau berechnen. Dies Verfahren liefert auch die Eigenfunktion *erster* Näherung, die aber viel langsamer konvergiert. Das vierte Glied, das man auch theoretisch mit Hilfe der letztgenannten Funktion berechnen kann, konvergiert infolgedessen auch sehr langsam. Praktisch lohnt sich daher nur die theoretische Bestimmung des dritten Gliedes. Die zwei noch hinzugefügten Glieder sind daher nur rechnerisch bestimmte Korrektionsglieder, d. h. sie sind so gewählt, daß die Formel mit den bei $Z = 1$ und $Z = 2$, also bei H^- und He, direkt berechneten Energiewerten übereinstimmt. — Bei He, Li^+ und Be^{++} stimmt die Formel vorzüglich mit den genauen spektroskopischen Bestimmungen der Energie. Bei H^- liegen nur unsichere thermochemische Daten vor, die dem theoretischen Wert jedenfalls nicht widersprechen. In diesem letzten Falle wollen wir daher auch das Resultat als die richtige Bestimmung der Energie und somit auch der Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms ansehen.

Einleitung. In einer früheren Note* in „Die Naturwissenschaften" habe ich einige Resultate von Berechnungen über den Grundzustand der gleichgebauten Atomkonfigurationen H^-, He, Li^+, Be^{++} usw. veröffentlicht. Wegen Verzögerung der abschließenden Rechnungen wird die ausführliche Arbeit erst jetzt gegeben. Die neuen Resultate unterscheiden sich nur unwesentlich von den früheren.

Diese Erweiterung meiner früheren Rechnungen** über Helium auf die mit Helium analogen Atomkonfigurationen H^-, Li^+, Be^{++} usw. sind in erster Linie durch die vorzüglichen spektroskopischen Messungen im

* E. A. Hylleraas, Naturwissensch. **17**, 982, 1929.
** E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929.

äußersten Ultravioletten von Ericson und Edlén* in Upsala veranlaßt. Ihre vorläufigen Ergebnisse wurden mir schon im Herbst 1929 auf dem Naturforscherkongreß in Kopenhagen bekannt. Die Ionisierungsspannung von H^- bzw. die Elektronenaffinität des H-Atoms**, für deren Bestimmung nur unsichere thermochemische Daten vorlagen, ist inzwischen auch von Bethe*** nach derselben Methode berechnet. Sein Resultat ist von Kasarnowsky**** zur genaueren Festlegung der Gitterenergien der Alkalihydride benutzt worden.

Bei Helium sind die Rechnungen mit noch drei weiteren Näherungen verschärft, um jede Möglichkeit einer noch vorhandenen wesentlichen Änderung des früher gefundenen Wertes auszuschließen. Es ergibt sich ein Wert der Ionisierungsspannung, der den experimentellen† um 0,003 Volt überschreitet, während der früher gefundene etwa 0,010 Volt zu klein war. Der Unterschied ist sicher innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen, die leider nicht angegeben sind. Bei Li^+ und Be^{++} liegen die theoretischen Werte innerhalb der sehr engen experimentellen Fehlergrenzen.

Allgemeine Theorie der Reihenentwicklung eines Eigenwertes und der entsprechenden Eigenfunktion nach einem Parameter. Wir betrachten zunächst ein allgemeines Eigenwertproblem vom Sturm-Liouvilleschen Typus, in dem eine Störung auftritt. Die Störung sei qualitativ durch eine wohldefinierte Störungsfunktion $r(x)$ charakterisiert und ihre Größe durch einen Störungsparameter α gemessen. x soll eine oder mehrere Variable vertreten. Es sei weiter λ der Eigenwertparameter, $\psi(x)$ die gesuchte Eigenfunktion und $L[\psi(x)]$ ein selbstadjungierter Differentialausdruck zweiter Ordnung. Das Eigenwertproblem soll lauten:

$$L[\psi] + \lambda\psi - \alpha r\psi = 0. \tag{1}$$

Wir setzen voraus, daß α so klein ist, das ein Eigenwert λ und die entsprechende Eigenfunktion ψ sich in konvergente Potenzreihen nach diesem Parameter entwickeln lassen,

$$\lambda = \lambda_0 + \alpha\lambda_1 + \alpha^2\lambda_2 + \alpha^3\lambda_3 + \cdots, \tag{2}$$

$$\psi = \psi_0 + \alpha\psi_1 + \alpha^2\psi_2 + \alpha^3\psi_3 + \cdots. \tag{2a}$$

---

* A. Ericson u. B. Edlén, ZS. f. Phys. **59**, 656, 1930.
** E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **60**, 624,1930; **63**, 291, 1930.
*** H. Bethe, ZS. f. Phys. **57**, 815, 1929.
**** J. Kasarnowsky, ZS. f. Phys. **61**, 236, 1930.
† Th. Lyman, Astrophys. Journ. **60**, 1, 1924.

Die beiden ersten Glieder λ_0 und ψ_0 setzen wir als bekannt voraus, d. h. wir nehmen an, daß das ungestörte Problem schon gelöst ist. Wir tragen nun (2) und (2a) in (1) ein und setzen jede Potenz von α gleich Null. Dann erhalten wir die folgenden Gleichungen zur Bestimmung der höheren Glieder in den Reihenentwicklungen (2) und (2a):

$$L[\psi_0] + \lambda_0 \psi_0 = 0, \tag{3}$$

$$L[\psi_1] + \lambda_0 \psi_1 + \lambda_1 \psi_0 - r\psi_0 = 0, \tag{3a}$$

$$L[\psi_2] + \lambda_0 \psi_2 + \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_0 - r\psi_1 = 0, \tag{3b}$$

$$L[\psi_3] + \lambda_0 \psi_3 + \lambda_1 \psi_2 + \lambda_2 \psi_1 + \lambda_3 \psi_0 - r\psi_2 = 0, \tag{3c}$$

.....

Die Randbedingungen für die Eigenfunktionen wollen wir von der Art voraussetzen, daß für zwei verschiedene Funktionen ψ und φ, welche diesen Bedingungen genügen, immer die Beziehung gilt:

$$\int L[\psi]\, \varphi\, d\tau = \int L[\varphi]\, \psi\, d\tau, \tag{4}$$

wobei $d\tau$ das Volumenelement im Konfigurationsraum der unabhängigen Variablen bedeutet, also daß das Oberflächenintegral, das in dem entsprechenden Greenschen Theorems auftritt, auf dem Rande des Gebiets verschwindet.

Die bekannte Funktion ψ_0 wollen wir auf Eins normieren:

$$\int \psi_0^2\, d\tau = 1. \tag{5}$$

Wir ziehen nun die mit ψ_1 multiplizierte Gleichung (3) von der mit ψ_0 multiplizierten Gleichung (3a) ab, integrieren über $d\tau$ und finden unter Berücksichtigung von (4) und (5) die Gleichung:

$$\lambda_1 = \int r\, \psi_0^2\, d\tau, \tag{6}$$

welche nur die bekannte Tatsache ausdrückt, daß die Störungsenergie erster Ordnung sich in dieser Weise mit Hilfe der ungestörten Eigenfunktion ψ_0 berechnen läßt.

Da nun λ_1 als bekannt anzusehen ist, so ist auch die Störung erster Ordnung ψ_1 der Eigenfunktion durch die inhomogene Gleichung (3a) sowohl hinsichtlich der Form als der absoluten Größe vollständig definiert. Man kann sie in der Weise bestimmen, daß man sie nach den Eigenfunktionen des ungestörten Problems oder irgendeinem anderen in dem betrachteten Gebiet vollständigen Funktionensystem entwickelt. Dann ist aber auch sowohl λ_2 als λ_3 durch ψ_1 vollständig bestimmt.

Um dies zu zeigen, multiplizieren wir zunächst (3b) mit ψ_0, (3) mit ψ_2, subtrahieren und integrieren. Wir finden dann:

$$\lambda_2 = -\lambda_1 \int \psi_1 \psi_0 \, d\tau + \int r \psi_1 \psi_0 \, d\tau, \tag{7}$$

oder auch, wenn wir die mit ψ_1 multiplizierte und über $d\tau$ integrierte Gleichung (3a) abziehen,

$$\lambda_2 = -\int L[\psi_1] \psi_1 \, d\tau - \lambda_0 \int \psi_1^2 \, d\tau - 2\lambda_1 \int \psi_1 \psi_0 \, d\tau + 2\int r \psi_1 \psi_0 \, d\tau. \tag{7a}$$

Betrachten wir (7a) als ein Variationsintegral, so ist ψ_1 gerade eine Extremale, da ja (3a) die zugehörige Eulersche Gleichung ist, und λ_2 ist also der entsprechende Extremumswert.

Nach ganz demselben Verfahren verschaffen wir uns aus (3c) und (3) bzw. (3b) und (3a) die Gleichungen

$$\lambda_3 = -\lambda_1 \int \psi_2 \psi_0 \, d\tau - \lambda_2 \int \psi_1 \psi_0 \, d\tau + \int r \psi_2 \psi_0 \, d\tau, \tag{8}$$

bzw.

$$0 = -\lambda_1 \int \psi_2 \psi_0 \, d\tau + \lambda_1 \int \psi_1^2 \, d\tau + \lambda_2 \int \psi_0 \psi_1 + \int r \psi_0 \psi_2 \, d\tau - \int r \psi_1^2 \, d\tau, \tag{8a}$$

und durch Subtraktion:

$$\lambda_3 = -\lambda_1 \int \psi_1^2 \, d\tau + \int r \psi_1^2 \, d\tau - 2\lambda_2 \int \psi_0 \psi_1 \, d\tau, \tag{8b}$$

wo die Abhängigkeit von ψ_2 verschwunden ist. Allgemein erhält man für jedes neue Glied in der Entwicklung (2a) der Eigenfunktion zwei neue Glieder in der Eigenwertentwicklung.

Wie aus der Formel in der zusammenfassenden Übersicht hervorgeht, scheinen bei unserem speziellen Problem die Glieder der Eigenwertentwicklung abwechselnd positiv und negativ zu sein. Wenn dies der Fall wäre, so würden die sukzessiven Näherungen (bei nicht zu kleinem Z) abwechselnd obere und untere Grenzen darstellen. Ob dieser Fall (weiter als bis zu dem dritten Gliede) hier wirklich vorliegt, ist unsicher, da ich die allgemeinen Bedingungen dafür nicht habe finden können. Daß die Störungsfunktion überall positiv ist, ist jedenfalls auch bei dem Grundzustand keine hinreichende Bedingung dafür.

Wie dem auch sei, so ist jedenfalls die praktisch exakte Bestimmung eines neuen Gliedes in der Eigenwertentwicklung in theoretischer Hinsicht außerordentlich wertvoll.

*Die spezielle Theorie der heliumähnlichen Atomkonfigurationen**. Die Energie des Grundzustandes läßt sich als das absolute Minimum eines

* Vgl. die früher zitierte Arbeit über Helium, speziell die Gl. (1) bis (8) und Gl. (15).

Variationsproblems in nur drei unabhängigen Variabeln $s = r_1 + r_2$, $t = r_2 - r_1$, $u = r_{12}$ definieren, wobei r_1, r_2, r_{12} die drei gegenseitigen Abstände des Kerns und der beiden Elektronen bedeuten. Als Längeneinheit wählen wir $\frac{1}{k} \cdot \frac{a_H}{2} \cdot \frac{1}{Z}$, als Energieeinheit RhZ^2, wobei a_H = Radius des ersten Bohrschen Kreises, Z = Kernladung, R = Rydbergkonstante, h = Wirkungsquantum und k = eine beliebig zu wählende Konstante.

Das Variationsproblem lautet dann:

$$\frac{k^2 M - k\left(L - L' \cdot \frac{1}{Z}\right)}{N} = \min = \lambda, \tag{9}$$

$$M = \int \Big\{ u(s^2 - t^2) \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u}\right)^2 \right] + 2s(u^2 - t^2) \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} + 2t(s^2 - u^2) \frac{\partial \psi}{\partial u} \frac{\partial \psi}{\partial t} \Big\} ds\, du\, dt, \tag{9a}$$

$$L = 2 \int s u \psi^2 ds\, du\, dt, \quad L' = \tfrac{1}{2} \int (s^2 - t^2) \psi^2 ds\, du\, dt, \tag{9b, c}$$

$$N = \tfrac{1}{8} \int u (s^2 - t^2) \psi^2 ds\, du\, dt, \tag{9d}$$

wobei die Integration so zu verstehen ist:

$$\int ds\, du\, dt = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt.$$

Für den Grundzustand dürfen wir dabei nur symmetrische Funktionen $\psi(r_1, r_2, r_{12}) = \psi(r_2, r_1, r_{12})$ bzw. $\psi(s, u, t) = \psi(s, u, -t)$ heranziehen.

Wir setzen nun die gesuchte Lösung in der Form an:

$$\psi = \sum_{n,l,m} c_{nlm}\, \psi_{nlm}, \ (l = 0, 2, 4, \cdots) \tag{10}$$

$$\psi_{nlm} = \frac{e^{-s/2} s^n t^l u^m}{\Pi(n + l + m + 2)}, \tag{10a}$$

wobei c_{nlm} näher zu bestimmende Koeffizienten sind. Π ist die γ-Funktion in Gaußscher Schreibweise, und der Nenner $\Pi(n + l + m + 2) = (n + l + m + 2)!$ ist hinzugefügt, um die auftretenden Zahlengrößen passend zu regulieren.

Durch den Ansatz (10), (10a) verwandeln wir das Variationsproblem (9), (9a), (9b), (9c), (9d) in ein gewöhnliches Minimumsproblem in den un-

endlich vielen Variabeln c_{nlm}, indem M, L, L' und N nun quadratische Formen in den c_{nlm} werden,

$$M=\sum_{n,l,m}\sum_{n',l',m'} M_{nlm}^{n'l'm'}\, c_{nlm}\, c_{n'l'm'},\quad L=\sum_{nlm}\sum_{n'l'm'} L_{nlm}^{n'l'm'}\, c_{nlm}\, c_{n'l'm'}\ \text{usw.},\tag{11}$$

$$\begin{aligned} M_{nlm}^{n'l'm'} = \int \Big\{ & u(s^2-t^2)\Big[\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial s}\cdot\frac{\partial\psi_{n'l'm'}}{\partial s}+\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial t}\cdot\frac{\partial\psi_{n'l'm'}}{\partial t} \\ & +\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial u}\cdot\frac{\partial\psi_{n'l'm'}}{\partial u}\Big]+s(u^2-t^2)\Big[\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial s}\cdot\frac{\partial\psi_{n'l'm'}}{\partial u}+\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial u}\cdot\frac{\partial\psi_{n'l'm'}}{\partial s}\Big] \\ & +t(s^2-u^2)\Big[\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial t}\cdot\frac{\partial\psi_{n'l'm'}}{\partial u}+\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial u}\cdot\frac{\partial\psi_{n'l'm'}}{\partial t}\Big]\Big\}\, ds\,du\,dt, \end{aligned}\tag{11a}$$

$$L_{nlm}^{n'l'm'} = 2\int s\,u\,\psi_{nlm}\,\psi_{n'l'm'}\,ds\,du\,dt,\tag{11b}$$

$$L'^{n'l'm'}_{nlm} = \tfrac{1}{3}\int (s^2-t^2)\,\psi_{nlm}\,\psi_{n'l'm'}\,ds\,du\,dt,\tag{11c}$$

$$N = \tfrac{1}{8}\int u\,(s^2-t^2)\,\psi_{nlm}\,\psi_{n'l'm'}\,ds\,du\,dt.\tag{11d}$$

Die Ausrechnung liefern die expliziten Formeln:

$$\left.\begin{aligned} L_{nlm}^{n'l'm'} &= \frac{2\,\Pi(n+n'+l+l'+m+m'+4)}{\Pi(n+l+m+2)\cdot\Pi(n'+l'+m'+2)}\cdot\frac{1}{(l+l'+1)\cdot(l+l'+m+m'+3)}, \\ L'^{n'l'm'}_{nlm} &= \frac{\Pi(n+n'+l+l'+m+m'+4)}{\Pi(n+l+m+2)\,\Pi(n'+l'+m'+2)} \\ &\quad\cdot\frac{2(l+l')+m+m'+5}{(l+l'+1)(l+l'+3)(l+l'+m+m'+2)(l+l'+m+m'+4)}, \\ N_{nlm}^{n'l'm'} &= \frac{\Pi(n+n'+l+l'+m+m'+5)}{4\,\Pi(n+l+m+2)\,\Pi(n'+l'+m'+2)} \\ &\quad\cdot\frac{2(l+l')+m+m'+6}{(l+l'+1)(l+l'+3)(l+l'+m+m'+3)(l+l'+m+m'+5)}, \\ (M-L+2N)_{nlm}^{n'l'm'} &= \frac{2\,\Pi(n+n'+l+l'+m+m'+3)}{\Pi(n+l+m+2)\,\Pi(n'+l'+m'+2)} \\ &\cdot\Big[\frac{nn'}{(l+l'+3)(l+l'+m+m'+3)(l+l'+m+m'+5)}+\frac{ll'}{(l+l'-1)(l+l'+1)(l+l'+m+m'+1)} \\ &+\frac{(n+m)(n'+m')}{(l+l'+1)(l+l'+3)(l+l'+m+m'+3)}+\frac{(l+m)(l'+m')}{(l+l'+1)(l+l'+m+m'+1)(l+l'+m+m'+3)}\Big]. \end{aligned}\right\}\tag{12}$$

Im folgenden wollen wir der Kürze halber die Bezeichnungen c_i, L_{ij} usw. statt c_{nlm}, $L_{nlm}^{n'l'm'}$ anwenden. $i=0$ soll dem Falle $n=0$, $l=0$, $m=0$, entsprechen, sonst müssen wir eine zu verabredende Korrespondenz zwischen der einfachen, $i=1, 2, 3, \ldots$, und der dreifachen Bezifferung, n, l, m, voraussetzen.

Nun ist, bei $k = 1$, $\psi_0 = \psi_{000} = \frac{1}{2} e^{-s/2}$ gerade die normierte Grundlösung des ungestörten Problems, $N_{00} = 1$. Infolgedessen müssen nach der allgemeinen Theorie sämtliche Koeffizienten c_i, $i > 0$ von der Größenordnung $1/Z$ sein, da ja hier $1/Z$ die Rolle des Störungsparameters α spielt, also

$$c_0 = x_0 = 1, \; c_i = \frac{1}{Z} x_i, \; i > 0. \tag{13}$$

Wir schreiben die Gleichung (9) mit $k = 1$ nochmals um und zwar in die Form:

$$\lambda = -2 + \frac{5}{4}\frac{1}{Z} + \frac{M - L + 2N}{N} - \frac{\frac{5}{4}N - L'}{N}\frac{1}{Z}. \tag{14}$$

Da $(M - L + 2N)_{00} = (M - L + 2N)_{0i} = (\frac{5}{4}N - L')_{00} = 0$, so sind die beiden letzten Glieder in (14) von der Größenordnung $1/Z^2$, und wir können die Gleichung, bis zum dritten Gliede nach $1/Z$ entwickelt, folgendermaßen schreiben:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{1}{Z}\lambda_1 + \frac{1}{Z^2}\lambda_2 + \frac{1}{Z^3}\lambda_3 + \cdots, \tag{15}$$

$$\lambda_0 = -2, \quad \lambda_1 = \tfrac{5}{4}, \tag{15a, b}$$

$$\lambda_2 = -2\sum_{i=1}^{\infty}(\tfrac{5}{4}N - L')_{0i}\, x_i + \sum_{i,j=1}^{\infty}(M - L + 2N)_{ij}\, x_i x_j, \tag{15c}$$

$$\lambda_3 = -\sum_{i,j=1}^{\infty}(\tfrac{5}{4}N - L')_{ij}\, x_i x_j - 2\lambda_2 \sum_{i=1}^{\infty} N_{0i}\, x_i, \tag{15d}$$

wobei die beiden letzten Gleichungen in völliger Übereinstimmung mit den Gleichungen (7a) und (8b) sind.

In (15c) haben wir die noch unbekannten x_i so zu bestimmen, daß λ_2 möglichst klein wird. Die Bedingungen der Stationarität liefert ein System von linearen inhomogenen Gleichungen, die eine einzige Lösung besitzen. Wegen des positiv definierten Charakters der quadratischen Form $\sum_{i,j=1}^{\infty}(M - L + 2N)_{ij} x_i x_j$, der ja aus den Minimumseigenschaften von ψ_0 folgt, ist der stationäre Wert auch ein Minimum.

Wir verfahren hier etwas anders, indem wir durch sukzessive Einführung neuer Variabeln zu erreichen suchen, daß der Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} \lambda_2 &= -2\sum_{i=1}^{\infty} a_i x_i + \sum_{i,j=1}^{\infty} a_{ij}\, x_i x_j, \\ a_i &= (\tfrac{5}{4}N - L')_{0i}, \quad a_{ij} = (M - L + 2N)_{ij} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

in den neuen Variabeln separiert erscheint. Zu diesem Zweck setzen wir:

$$y_1 = \frac{1}{a_{11}}(a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \cdots), \tag{17}$$

und können sofort x_1 aus (16) eliminieren. Es wird:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_2 &= -2a_1 y_1 + a_{11}y_1^2 - 2\sum_{i=2}^{\infty} b_i x_i + \sum_{i,j=2}^{\infty} b_{ij}x_i x_j, \\ b_i &= a_i - \frac{a_{1i}}{a_{11}}a_1, \quad b_{ij} = a_{ij} - \frac{a_{1i}}{a_{11}}a_{1j}. \end{aligned}\right\} \tag{16a}$$

In ähnlicher Weise setzen wir:

$$y_2 = \frac{1}{b_{22}}(b_{22}x_2 + b_{23}x_3 + \cdots), \tag{17a}$$

und finden:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_2 &= -2a_1 y_1 + a_{11}y_1^2 - 2b_2 y_2 + b_{22}y_2^2 - 2\sum_{i=3}^{\infty} c_i x_i + \sum_{i,j=3}^{\infty} c_{ij}x_i x_j, \\ c_i &= b_i - \frac{b_{2i}}{b_{22}}b_2, \quad c_{ij} = b_{ij} - \frac{b_{2i}}{b_{22}}b_{2j}. \end{aligned}\right\} \tag{16b}$$

In dieser Weise können wir unbegrenzt fortfahren und erhalten schließlich:

$$\begin{aligned} \lambda_2 = &-2a_1y_1 + a_{11}y_1^2 - 2b_2y_2 + b_{22}y_2^2 \\ &- 2c_3y_3 + c_{33}y_3^2 - 2d_4y_4 + d_{44}y_4^2 - \cdots, \end{aligned} \tag{18}$$

dessen Minimum gleich:

$$\lambda_2 = -\frac{a_1^2}{a_{11}} - \frac{b_2^2}{b_{22}} - \frac{c_3^2}{c_{33}} - \frac{d_4^2}{d_{44}} - \cdots \tag{18a}$$

ist.

Numerische Berechnung von λ_2. Die neue Bezifferung der verwendeten Funktionen ψ_{nlm} wird in der Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1.

i	1	2	3	4	5	6	7	8
$n, l, m =$	1, 0, 0	0, 0, 1	0, 2, 0	2, 0, 0	0, 0, 2	1, 0, 1	0, 2, 1	0, 0, 3

Wie man sieht, sind die Funktionen in Gruppen geordnet, nach der Summe $n + l + m$. Innerhalb jeder Gruppe sind sie möglichst nach ihrem „Einfluß" auf die zu berechnende Größe λ_2 geordnet. In der Gruppe $n + l + m = 3$ gibt es noch vier Funktionen ψ_{120}, ψ_{102}, ψ_{201} und ψ_{300}, die in der Tat berücksichtigt worden sind. Sie ändern aber das Resultat so wenig, daß ich sie hier nicht mitnehme.

Die Tabellen 2 und 3 geben die zur Berechnung von λ_2 und in Verbindung mit Tabelle 4 auch die zur Berechnung von λ_3 nötigen Daten.

Wegen der Symmetrie sind in den Tabellen die Elemente unterhalb der Diagonale nicht hingeschrieben.

Tabelle 2. $(M - L + 2N)_{ij} =$

j	$i=1$	2	3	4	5	6	7	8
1	$\frac{8}{9}$	$\frac{5}{9}$	0	$\frac{8}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{65}{36}$	$\frac{7}{45}$	$\frac{7}{3}$
2		$\frac{8}{9}$	$\frac{5}{18}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{35}{18}$	2	$\frac{8}{15}$	$\frac{16}{5}$
3			$\frac{4}{3}$	0	$\frac{2}{3}$	$\frac{35}{72}$	$\frac{35}{18}$	$\frac{7}{6}$
4				$\frac{28}{3}$	$\frac{14}{3}$	$\frac{455}{72}$	$\frac{28}{45}$	$\frac{28}{3}$
5					$\frac{16}{3}$	$\frac{385}{72}$	$\frac{49}{30}$	$\frac{21}{2}$
6						6	$\frac{4}{3}$	$\frac{52}{5}$
7							$\frac{88}{25}$	$\frac{88}{25}$
8								24

Tabelle 3. $(\frac{5}{4}N - L')_{ij}$.

j	$i=1$	2	3	4	5	6	7	8
0	$\frac{5}{12}$	$\frac{47}{96}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{50}{48}$	$\frac{457}{384}$	$\frac{193}{480}$	$\frac{269}{160}$
1	$\frac{5}{3}$	$\frac{457}{288}$	$\frac{19}{24}$	$\frac{35}{8}$	$\frac{235}{72}$	$\frac{553}{144}$	$\frac{643}{480}$	$\frac{2677}{480}$
2		$\frac{25}{18}$	$\frac{193}{288}$	$\frac{553}{144}$	$\frac{269}{96}$	$\frac{235}{72}$	$\frac{103}{90}$	$\frac{29}{6}$
3			$\frac{17}{24}$	2	$\frac{103}{72}$	$\frac{643}{384}$	$\frac{419}{320}$	$\frac{853}{320}$
4				$\frac{35}{3}$	$\frac{295}{36}$	$\frac{1883}{192}$	$\frac{1157}{320}$	$\frac{4803}{320}$
5					$\frac{145}{24}$	$\frac{2677}{384}$	$\frac{853}{320}$	$\frac{2185}{192}$
6						$\frac{295}{36}$	$\frac{123}{40}$	$\frac{311}{24}$
7							$\frac{53}{20}$	$\frac{1631}{300}$
8								$\frac{469}{20}$

Tabelle 4. $N_{ij} =$.

j	$i=1$	2	3	4	5	6	7	8
0	2	$\frac{35}{24}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$	2	$\frac{245}{96}$	$\frac{77}{120}$	$\frac{21}{8}$
1	$\frac{14}{3}$	$\frac{245}{72}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{28}{3}$	$\frac{16}{3}$	$\frac{245}{36}$	$\frac{77}{40}$	$\frac{63}{8}$
2		$\frac{8}{3}$	$\frac{77}{72}$	$\frac{245}{36}$	$\frac{35}{8}$	$\frac{16}{3}$	$\frac{8}{5}$	$\frac{20}{3}$
3			1	3	2	$\frac{77}{32}$	$\frac{27}{16}$	$\frac{273}{80}$
4				21	12	$\frac{245}{16}$	$\frac{77}{16}$	$\frac{315}{16}$
5					$\frac{25}{3}$	$\frac{315}{32}$	$\frac{273}{80}$	$\frac{231}{16}$
6						12	4	$\frac{50}{3}$
7							$\frac{16}{5}$	$\frac{98}{15}$
8								28

Um eventuelle Kontrollrechnungen zu erleichtern, erlaube ich mir die Zahlenrechnungen der achten Näherung von λ_2 anzugeben. Wegen der in theoretischer Hinsicht sehr wichtigen Resultate, die ich für Kontrollmöglichkeiten gern offenhalten möchte, sei mir dies entschuldigt. Die Rechnungen laufen nach dem soeben beschriebenen Verfahren so:

$$
\begin{aligned}
\lambda_2 = -2\Big[&\tfrac{5}{12}x_1 + \tfrac{47}{96}x_2 + \tfrac{1}{4}x_3 + \tfrac{5}{4}x_4 + \tfrac{50}{48}x_5 + \tfrac{457}{384}x_6 + \tfrac{193}{480}x_7 + \tfrac{269}{160}x_8\Big]\\
&+ \tfrac{8}{9}x_1^2 + \tfrac{5}{9}x_1x_2 + \quad + \tfrac{8}{3}x_1x_4 + \tfrac{4}{3}x_1x_5 + \tfrac{65}{36}x_1x_6 + \tfrac{7}{45}x_1x_7 + \tfrac{7}{3}x_1x_8\\
&+ \tfrac{5}{9}x_1x_2 + \tfrac{8}{9}x_2^2 + \tfrac{5}{18}x_2x_3 + \tfrac{5}{3}x_2x_4 + \tfrac{35}{18}x_2x_5 + 2\,x_2x_6 + \tfrac{8}{15}x_2x_7 + \tfrac{16}{5}x_2x_8\\
&+ \text{usw.} \qquad + \tfrac{4}{3}x_3^2 + \quad + \tfrac{2}{3}x_3x_5 + \tfrac{35}{72}x_3x_6 + \tfrac{35}{18}x_3x_7 + \tfrac{7}{6}x_3x_8\\
&\qquad\qquad + \tfrac{28}{3}x_4^2 + \tfrac{14}{3}x_4x_5 + \tfrac{455}{72}x_4x_6 + \tfrac{28}{45}x_4x_7 + \tfrac{28}{3}x_4x_8\\
&\qquad\qquad\quad + \tfrac{16}{3}x_5^2 + \tfrac{385}{72}x_5x_6 + \tfrac{49}{30}x_5x_7 + \tfrac{21}{2}x_5x_8\\
&\qquad\qquad\qquad + 6\,x_6^2 + \tfrac{4}{3}x_6x_7 + \tfrac{52}{5}x_6x_8\\
&\qquad\qquad\qquad\quad + \tfrac{88}{25}x_7^2 + \tfrac{88}{25}x_7x_8\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad + 24\,x_8^2
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
=&-2\cdot 0{,}41667\,y_1 \;+0{,}88889\,y_1^2\\
&-2\,[0{,}22916\,x_2 \;+0{,}25\,x_3 \;+0{,}41667\,x_5 \;+0{,}34374\,x_6 \;+0{,}32916\,x_7 \;+0{,}58750\,x_8]\\
&+\;0{,}54167\,x_2^2 \;+0{,}27778\,x_2x_3 \;+1{,}11111\,x_2x_5 +0{,}87152x_2x_6 +0{,}43611\,x_2x_7 +1{,}74167\,x_2x_8\\
&+\;0{,}27778\,x_2x_3 +1{,}33333\,x_3^2 \;+0{,}66667\,x_3x_5 +0{,}48611\,x_3x_6 +1{,}94444\,x_3x_7 +1{,}16667\,x_3x_8\\
&+\;\text{usw.} \qquad +1{,}33333\,x_4^2 +0{,}66667\,x_4x_5 +0{,}90278\,x_4x_6 +0{,}15556\,x_4x_7 +2{,}33333\,x_4x_8\\
&\qquad\qquad +3{,}33333\,x_5^2 \;+2{,}63889x_5x_6 +1{,}40000\,x_5x_7 +7{,}00000\,x_5x_8\\
&\qquad\qquad +2{,}33246x_6^2 \;+1{,}01736\,x_6x_7 +5{,}66041\,x_6x_8\\
&\qquad\qquad +3{,}49278\,x_7^2 \;+3{,}11167\,x_7x_8\\
&\qquad\qquad +17{,}875\,x_8^2
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
=&-2\cdot 0{,}41667\,y_1 \;+0{,}88889\,y_1^2 -2\cdot 0{,}22916\,y_2 \;+0{,}54167\,y_2^2\\
&-2\,[0{,}13248\,x_3 \;- \;0{,}05340\,x_5 \;-0{,}02497\,x_6 \;+0{,}14466\,x_7 \;-0{,}14933\,x_8]\\
&+\;1{,}19088\,x_3^2 \;+ \;0{,}09687\,x_3x_5 +0{,}03918\,x_3x_6 +1{,}72079\,x_3x_7 +0{,}27351\,x_3x_8\\
&\qquad +1{,}33333\,x_4^2 + \;0{,}66667\,x_4x_5 +0{,}90278\,x_4x_6 +0{,}15556\,x_4x_7 +2{,}33333\,x_4x_8\\
&+\;0{,}09687\,x_3x_5 + \;\text{usw.} \quad + \;1{,}05414\,x_5^2 \;+0{,}85117\,x_5x_6 +0{,}50542\,x_5x_7 +3{,}42736\,x_5x_8\\
&\qquad\qquad +0{,}93023x_6^2 \;+0{,}31568\,x_6x_7 +2{,}85815\,x_6x_8\\
&\qquad\qquad +3{,}14166\,x_7^2 \;+1{,}70942\,x_7x_8\\
&\qquad\qquad +12{,}27488\,x_8^2
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
=&-2\cdot 0{,}41667\,y_1 \;+0{,}88889\,y_1^2 \;-2\cdot 0{,}22916\,y_2 \;+0{,}54167\,y_2^2 \;-2\cdot 0{,}13248\,y_3 +1{,}19088\,y_3^2\\
&-2\,[\qquad -0{,}06418\,x_5 \;- \;0{,}02933\,x_6 \;-0{,}04678x_7 \;- \;0{,}17976\,x_8]\\
&+\;1{,}33333x_4^2 \;+0{,}66667x_4x_5 + \;0{,}90278\,x_4x_6 +0{,}15556x_4x_7 + \;2{,}33333\,x_4x_8\\
&+\;0{,}66667x_4x_5 +1{,}04626x_5^2 \;+ \;0{,}84798\,x_5x_6 +0{,}36545x_5x_7 + \;3{,}40511\,x_5x_8\\
&+\;\text{usw.} \qquad\qquad + \;0{,}92894\,x_6^2 \;+0{,}25907x_6x_7 + \;2{,}84915\,x_6x_8\\
&\qquad\qquad +0{,}65517x_7^2 \;+ \;1{,}31421\,x_7x_8\\
&\qquad\qquad + \;12{,}21205\,x_8^2
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
=&-2\cdot 0{,}41667\,y_1 \;+0{,}88889\,y_1^2 \;-2\cdot 0{,}22916\,y_2 \;+0{,}54167\,y_2^2 \;-2\cdot 0{,}13248\,y_3 +1{,}19088\,y_3^2\\
&+\;1{,}33333y_4^2 -2\,[-0{,}06418x_5 \;- \;0{,}02933\,x_6 \;-0{,}04678x_7 \;- \;0{,}17976\,x_8]\\
&\qquad +0{,}71293x_5^2 \;+ \;0{,}39659x_5x_6 +0{,}28767x_5x_7 + \;2{,}23844\,x_5x_8\\
&\qquad +0{,}39659x_5x_6 + \;0{,}31768x_6^2 \;+0{,}15374x_6x_7 + \;1{,}26928\,x_6x_8\\
&\qquad +\;\text{usw.} \qquad\qquad +0{,}63702x_7^2 \;+ \;1{,}04199\,x_7x_8\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad + \;8{,}12872\,x_8^2
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
=&-2\cdot 0{,}41667\,y_1 + \;0{,}88889\,y_1^2 -2\cdot 0{,}22916\,y_2 + \;0{,}54167\,y_2^2 \;-2\cdot 0{,}13248\,y_3 \;+1{,}19088\,y_3^2\\
&+\;1{,}33333y_4 +2\cdot 0{,}06418\,y_5 + \;0{,}71293y_5^2 -2\,[0{,}00637x_6 \;- \;0{,}02088\,x_7 \;+0{,}02176\,x_8]\\
&\qquad\qquad\qquad +\;0{,}09706x_6^2 \;- \;0{,}00629\,x_6x_7 +0{,}02408x_6x_8\\
&\qquad\qquad\qquad -\;0{,}00629x_6x_7 + \;0{,}52094\,x_7^2 \;+0{,}13877x_7x_8\\
&\qquad\qquad\qquad +\;\text{usw.} \qquad\qquad\qquad +1{,}10052x_8^2
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
=&-2\cdot 0{,}41667y_1 +\cdots +0{,}71293\,y_5^2 +2\cdot 0{,}02088\,y_7 +0{,}52094\,y_7^2 -2\,[0{,}00612\,x_6 \;+0{,}02732\,x_8]\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad +\;0{,}09698\,x_6^2 \;+0{,}02576\,x_6x_8\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad +\;0{,}02576\,x_6x_8 +1{,}06355\,x_8^2
\end{aligned}
$$

$$
=-2\cdot 0{,}41667y_1 +\cdots +0{,}52094\,y_7^2 -2\cdot 0{,}02732\,y_8 +1{,}06355y_8^2 -2\cdot 0{,}00546\,x_6 \;+0{,}09636\,x_6^2.
$$

Nach (18a) erhalten wir hierdurch:

$$\lambda_3 = -\frac{0{,}41667^2}{0{,}88889} - \cdots - \frac{0{,}00546^2}{0{,}09636} = -0{,}195318 - 0{,}096955$$
$$-0{,}014738 - 0{,}000000 - 0{,}005778 - 0{,}000837 - 0{,}000702$$
$$-0{,}000309 = \underline{-0{,}31463.}$$

In Tabelle 5 sind für die sukzessiven Näherungen die Näherungswerte von λ_2 und λ_3 und die entsprechenden Näherungslösungen der erwähnten linearen Gleichungen, also die Näherungswerte der Koeffizienten x angegeben.

Tabelle 5.

	1. Näh.	2. Näh.	3. Näh.	4. Näh.	5. Näh.	6. Näh.	7. Näh.	8. Näh.
λ_2	-0,19531	-0,29227	-0,30701	-0,30701	-0,31278	-0,31362	-0,31432	-0,31463
x_1	0,46875	0,20433	0,23998	0,23998	0,12691	0,13862	0,15648	0,17212
x_2	—	0,42308	0,36603	0,36603	0,54694	0,51699	0,59440	0,56391
x_3	—	—	0,11124	0,11124	0,11856	0,17517	0,18550	0,18468
x_4	—	—	—	0,00000	0,04501	0,04160	0,03639	0,01412
x_5	—	—	—	—	-0,09002	-0,07385	-0,15175	-0,17939
x_6	—	—	—	—	—	—	—	0,05666
x_7	—	—	—	—	—	-0,04008	-0,04693	-0,04588
x_8	—	—	—	—	—	—	0,02569	0,02432
$\lambda_3^{(1)}$	0,36662	0,59953	0,65666	0,65666	0,68075	0,68429	0,71271	0,71018
$-\lambda_3^{(2)}$	-0,36662	-0,59254	-0,66644	-0,66644	-0,66886	-0,66930	-0,69549	-0,69465
λ_3	0,00000	0,00699	-0,00983	-0,00983	0,01189	0,01499	0,01722	0,01553

$$\lambda_3 = \lambda_3^{(1)} - \lambda_3^{(2)}, \quad \lambda_3^{(1)} = -2\lambda_2 \sum_i N_{0i} x_i, \quad \lambda_3^{(2)} = \sum_{i,j} (\tfrac{5}{4} N - L')_{ij} x_i x_j.$$

Wie man sieht, konvergieren die λ_2-Werte außerordentlich schön, und weitere Rechnungen bis zur zwölften Näherung führen nur zu dem unwesentlich verschiedenen Wert:

$$\underline{\lambda_2 = -0{,}31488.}$$

Dagegen konvergieren die λ_3-Werte in diesen Näherungen nur unvollkommen, welches seinen Grund darin hat, daß λ_3 als eine ganz kleine Differenz zweier Zahlen $\lambda_3^{(1)}$ und $\lambda_3^{(2)}$ auftritt, die beide für sich recht gut konvergieren. Endlich kann man eine Andeutung an Konvergenz bei den drei ersten Koeffizienten x_1, x_2 und x_3 spüren.

Eine besonders wertvolle Bestimmung von λ_3 erhalten wir also in dieser Weise nicht, wenn auch die Rechnungen recht deutlich sowohl sein Vorzeichen als seine ungefähre Größe zeigen.

Rechnerische Bestimmung von λ_3 und λ_4 als Korrektionsglieder. Die unsichere Bestimmung von λ_3 kann man dadurch zu verbessern versuchen, daß man eine möglichst genaue Berechnung der Energie bei einem bestimmten Z, z. B. $Z = 2$, durchführt. Da λ_0, λ_1 und λ_2 ja nun bekannt sind, läßt sich λ_3 in dieser Weise als Korrektionsglied bestimmen. Noch besser ist es aber, zwei solche Korrektionsglieder λ_3 und λ_4 mitzunehmen und sie mit Hilfe von zwei speziellen Rechnungen, z. B. bei $Z = 2$ und $Z = 1$, zu bestimmen.

In diesem Falle, besonders bei $Z = 1$, konvergieren aber die Rechnungen ein bißchen zu langsam, wenn wir in Gleichung (9) $k = 1$ setzen. Wir setzen daher $k = \left(1 - \frac{\delta}{Z}\right)$, also

$$\lambda = \frac{\left(1-\frac{\delta}{Z}\right)^2 M - \left(1-\frac{\delta}{Z}\right) L + \left(1-\frac{\delta}{Z}\right)\frac{1}{Z} L'}{N}. \tag{19}$$

Bei $Z \geqslant 2$ genügt es, hier den gemeinsamen Wert $\delta = 0{,}2$, der dem früher bei Helium benutzten Wert $k = 0{,}91$ ungefähr entspricht, zu verwenden. Bei $Z = 1$ setzt man noch besser $\delta = 0{,}24$.

Die Gleichung (19) schreiben wir nochmals um, und zwar in die Form:

$$\frac{\lambda + 2 - \frac{5}{4}\frac{1}{Z} + \left(\frac{5}{4}\delta - 2\delta^2\right)\frac{1}{Z^2}}{1-\frac{\delta}{Z}} = \frac{M - L + 2N}{N}$$

$$-\frac{1}{Z}\,\frac{\frac{5}{4}N - L' - \delta(4N - L) + \delta(M - L + 2N)}{N} = \frac{\varepsilon}{Z^2}. \tag{19a}$$

Bei gegebenem δ entspricht das Minimum von λ dem Minimum von ε, und wir erhalten die Energie in der Form

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= -2 + \frac{5}{4}\frac{1}{Z} + \lambda_2' \frac{1}{Z^2}, \\ \lambda_2' &= -\frac{5}{4}\delta + 2\delta^2 + \left(1-\frac{\delta}{Z}\right)\varepsilon, \end{aligned}\right\} \tag{20a}$$

wobei ja λ' keine Konstante, sondern von Z abhängig wird, nach der Formel

$$\lambda_2' = \lambda_2 + \frac{1}{Z}\lambda_3 + \frac{1}{Z^2}\lambda_4 \ldots \tag{20}$$

Wir schreiben noch (19a) in die Form

$$\varepsilon N - Z^2(M - L + 2N) + Z\left[\tfrac{5}{4}N - L' - \delta(4N - L) + \delta(M - L + 2N)\right] = 0 \quad (19b)$$

und suchen das Minimum von ε als Funktion der Koeffizienten x_i. Wir differenzieren daher Gleichung (19b) nach den x_i und setzen $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} = 0$. Da M, L, L' und N quadratische Formen in den x_i sind, erhalten wir ein System von linearen homogenen Gleichungen, deren Determinante wir gleich Null setzen. Wir suchen dann die kleinste Wurzel dieser Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} D = |A_{ij}| = 0,\ A_{00} = \varepsilon,\ A_{0i} = A_{i0} = \frac{\varepsilon}{Z}N_{0i} + \left(\frac{5}{4}N - L'\right)_{0i} - \delta(4N - L)_{0i}, \\ A_{ij} = \frac{\varepsilon}{Z^2}N_{ij} - (M - L + 2N)_{ij} + \frac{1}{Z}\left[\left(\frac{5}{4}N - L'\right)_{ij} - \delta(4N - L)_{ij} + \delta(M - L + 2N)_{ij}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Außer den Tabellen 2, 3 und 4 brauchen wir hier noch die Tabelle 6 der $(4N - L)_{ij}$. Bei Helium, $Z = 2$, setzen wir $\delta = 0{,}2$, $\varepsilon = -0{,}15280$

Tabelle 6. $(4N - L)_{ij} =$

j	$i=1$	2	3	4	5	6	7	8
0	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{6}$	0	4	2	$\frac{65}{24}$	$\frac{7}{30}$	$\frac{7}{2}$
1	$\frac{16}{3}$	$\frac{65}{18}$	$\frac{2}{3}$	14	$\frac{22}{3}$	$\frac{175}{18}$	$\frac{133}{90}$	$\frac{77}{6}$
2		$\frac{8}{3}$	$\frac{7}{18}$	$\frac{175}{18}$	$\frac{35}{6}$	$\frac{22}{3}$	$\frac{16}{15}$	$\frac{32}{3}$
3			0	$\frac{8}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{133}{72}$	$\frac{9}{20}$	$\frac{63}{20}$
4				$\frac{112}{3}$	20	$\frac{105}{4}$	$\frac{21}{4}$	$\frac{147}{4}$
5					$\frac{40}{3}$	$\frac{385}{24}$	$\frac{63}{20}$	$\frac{105}{4}$
6						20	4	$\frac{92}{3}$
7							$\frac{8}{5}$	$\frac{112}{15}$
8								56

und erhalten die folgende Determinante, deren sukzessive Reduktion auf ein einzelnes Produkt ich gezeigt habe. Es sind überall die Elemente unterhalb der Diagonale nicht hingeschrieben.

$$
\begin{vmatrix}
-0{,}15280, & -0{,}00280, & 0{,}21149, & 0{,}21180, & 0{,}18260, & 0{,}48887, & 0{,}45345, & 0{,}30639, & 0{,}78070 \\
 & -0{,}67827, & -0{,}19770, & 0{,}27823, & -1{,}96904, & -0{,}50512, & -0{,}93705, & 0{,}30848, & -0{,}89562 \\
 & & -0{,}47409, & 0{,}00532, & -0{,}81206, & -1{,}09942, & -1{,}10512, & -0{,}09557, & -1{,}78467 \\
 & & & -0{,}88403, & 0{,}61874, & -0{,}09426, & 0{,}12310, & -1{,}20447, & -0{,}16255 \\
 & & & & -7{,}10220, & -2{,}56118, & -3{,}99379, & 0{,}53897, & -5{,}32237 \\
 & & & & & -3{,}43083, & -3{,}30702, & -0{,}58250, & -6{,}93641 \\
 & & & & & & -3{,}76118, & -0{,}21530, & -6{,}58417 \\
 & & & & & & & -2{,}12524, & -1{,}44591 \\
 & & & & & & & & -16{,}54460
\end{vmatrix}
$$

$$
= \begin{vmatrix}
-0{,}15279, & 0 & 0{,}21231, & 0{,}21065, & 0{,}19073, & 0{,}49096, & 0{,}45732, & 0{,}30512, & 0{,}78440 \\
 & -0{,}67827, & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & -0{,}41646, & -0{,}07578, & -0{,}23814, & -0{,}95219, & -0{,}83199, & -0{,}18549, & -1{,}52361 \\
 & & & -0{,}76996, & -0{,}18898, & -0{,}30147, & -0{,}26129, & -1{,}07823, & -0{,}52994 \\
 & & & & -1{,}38602, & -1{,}09480, & -1{,}27351, & -0{,}35656, & -2{,}72236 \\
 & & & & & -3{,}05466, & -2{,}60918, & -0{,}81223, & -6{,}26942 \\
 & & & & & & -2{,}46662, & -0{,}64147, & -5{,}34684 \\
 & & & & & & & -1{,}98494, & -1{,}85324 \\
 & & & & & & & & -15{,}36198
\end{vmatrix}
$$

$$
= 0{,}67827 \cdot 0{,}41646 \cdot \begin{vmatrix}
-0{,}04451, & 0{,}17202, & 0{,}06933, & 0{,}00553, & 0{,}03317, & 0{,}21056, & 0{,}00766 \\
 & -0{,}75617, & -0{,}14565, & -0{,}12821, & -0{,}10990, & -1{,}04448, & -0{,}25270 \\
 & & -1{,}24985, & -0{,}55032, & -0{,}79776, & -0{,}25049, & -1{,}85113 \\
 & & & -0{,}87987, & -0{,}70892, & -0{,}38859, & -2{,}78951 \\
 & & & & -0{,}80450, & -0{,}27090, & -2{,}30302 \\
 & & & & & -1{,}90233, & -1{,}17463 \\
 & & & & & & -9{,}78789
\end{vmatrix}
$$

$$
= -0{,}67827 \cdot 0{,}41646 \cdot 0{,}75617 \cdot \begin{vmatrix}
-0{,}00542, & 0{,}03620, & -0{,}02364, & 0{,}00817, & -0{,}02705, & -0{,}04983 \\
 & -1{,}22179, & -0{,}52562, & -0{,}77659, & -0{,}04930, & -1{,}80245 \\
 & & -0{,}85813, & -0{,}69029, & -0{,}21148, & -2{,}74666 \\
 & & & -0{,}78853, & -0{,}11910, & -2{,}26629 \\
 & & & & -0{,}45691, & -0{,}82558 \\
 & & & & & -9{,}70344
\end{vmatrix}
$$

$$
= 0{,}67827 \cdot 0{,}41646 \cdot 0{,}75617 \cdot 1{,}22179 \cdot \begin{vmatrix}
-0{,}00435, & -0{,}03921, & -0{,}01484, & -0{,}02851, & -0{,}10324 \\
 & -0{,}63201, & -0{,}35620, & -0{,}19027, & -1{,}97125 \\
 & & -0{,}29491, & -0{,}08776, & -1{,}12062 \\
 & & & -0{,}45762, & -0{,}75258 \\
 & & & & -7{,}04437
\end{vmatrix}
$$

$$
= -0{,}67827 \cdot 0{,}41646 \cdot 0{,}75617 \cdot 1{,}22179 \cdot 0{,}63201 \cdot \begin{vmatrix}
-0{,}00192, & 0{,}00726, & -0{,}01671, & 0{,}01906 \\
 & -0{,}09416, & 0{,}01948, & -0{,}00962 \\
 & & -0{,}40034, & -0{,}15939 \\
 & & & -0{,}89601
\end{vmatrix}
$$

$$
= 0{,}67827 \cdot 0{,}41646 \cdot 0{,}75617 \cdot 1{,}22179 \cdot 0{,}63201 \cdot 0{,}40034 \cdot \begin{vmatrix}
-0{,}00122, & 0{,}00645, & 0{,}02571 \\
 & -0{,}09321, & -0{,}01738 \\
 & & -0{,}83255
\end{vmatrix}
$$

$$
= -0{,}67827 \cdot 0{,}41646 \cdot 0{,}75617 \cdot 1{,}22179 \cdot 0{,}63201 \cdot 0{,}40034 \cdot 0{,}83255 \cdot \begin{vmatrix}
-0{,}00043, & 0{,}00594 \\
 & -0{,}09285
\end{vmatrix}
$$

$$
= 0{,}67827 \cdot 0{,}41646 \cdot 0{,}75617 \cdot 1{,}22179 \cdot 0{,}63201 \cdot 0{,}40034 \cdot 0{,}83255 \cdot 0{,}09285 \cdot (-0{,}00005).
$$

Die Methode der Reduktion erhellt klar aus dem Übergang von der ersten zur zweiten Determinante. Man multipliziert die Elemente der zweiten Reihe mit passenden Zahlen und zieht sie von den Elementen

der anderen Reihen ab, in der Weise, daß die Elemente der zweiten Kolonne (außer dem Diagonalelement) gleich Null werden. Dann darf man auch die übrigen Elemente der zweiten Reihe streichen. Die Determinante ist dann wieder symmetrisch. Das Endergebnis ist ein einfaches Produkt, dessen letzter Faktor praktisch gleich Null ist, nämlich — 0,00005. Setzen wir aber $\varepsilon = -0{,}15200$, so finden wir durch eine ähnliche Rechnung:

$$D = 0{,}67733 \cdot 0{,}41624 \cdot 0{,}75563 \cdot 1{,}21979 \cdot 0{,}62966 \cdot 0{,}40006 \cdot 0{,}83296 \cdot 0{,}09427 \cdot (0{,}00143).$$

Da die acht ersten Faktoren praktisch dieselben sind wie früher, genügt es, mit Hilfe der beiden Werte — 0,00005 und 0,00143 des letzten Faktors zwischen den beiden ε-Werten zu interpolieren. Man findet die Wurzel

$$\varepsilon = -0{,}15277.$$

Dies gibt in Verbindung mit der aus (20) fließenden Gleichung

$$\lambda_2' = -0{,}17 + 0{,}9\,\varepsilon,$$

den Wert von λ_2

$$\underline{\lambda_2' = -0{,}30749.}$$

In ganz ähnlicher Weise findet man bei $Z = 1$, wenn man $\delta = 0{,}24$ und also $\lambda_2' = -0{,}18480 + 0{,}76\,\varepsilon$ setzt,

$$\varepsilon = -0{,}15532,$$
$$\underline{\lambda_2' = -0{,}30284.}$$

Wir kennen nun drei Werte von λ_2' [vgl. Gleichung (20a)] sehr genau, nämlich bei $Z = 1$, $Z = 2$ und $Z = \infty$, oder $\frac{1}{Z} = 1, \frac{1}{Z} = \frac{1}{2}, \frac{1}{Z} = 0$. Nach $1/Z$ aufgetragen stellt λ_2' eine flache und außerordentlich schwach gekrümmte Kurve dar, die wir hinreichend genau durch die Parabel

$$\left.\begin{aligned} \lambda_2' &= \lambda_2 + \frac{1}{Z}\lambda_3 + \frac{1}{Z^2}\lambda_4, \\ \lambda_2 &= -0{,}31488, \quad \lambda_3 = 0{,}01752, \quad \lambda_4 = -0{,}00548 \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

darstellen können.

λ_3 und λ_4 sind hier, wie schon bemerkt, nur rechnerisch bestimmte Korrektionsglieder, die gewissermaßen auch alle weiteren Glieder in sich aufgenommen haben. Sie liegen doch sicher sehr nahe den entsprechenden Gliedern der exakten Entwicklung. Man sieht ja auch nach Tabelle 5, daß die nur unsichere theoretische Bestimmung von λ_3 mit dem obigen Wert gut verträglich ist.

Wenn wir die Energie der entsprechenden Einelektronprobleme abziehen, erhalten wir also folgende Formel für die Ionisierungsenergie des ersten Elektrons:

$$J = \frac{Rh}{1+\frac{m}{m_Z}}\left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + 0{,}31488 - 0{,}01752\,\frac{1}{Z} + 0{,}00548\,\frac{1}{Z^2}\right), \quad (23)$$

wobei m_Z die Masse des Kerns bedeutet. Man soll nämlich, wie ich in einer früheren Arbeit gezeigt habe, für die Mitbewegung des Kerns genau so korrigieren wie im Falle eines einzigen Elektrons. In der Tabelle 7 sind die theoretischen Werte nach dieser Formel mit den experimentellen* zusammengestellt:

Tabelle 7. Ionisierungsspannung in Volt.

	H^-	He	Li^+	Be^{++}
$J_{theor.}$ . . .	0,715	24,470	25,272	153,140
$J_{exp.}$	—	24,467	$75{,}279 \pm 0{,}012$	$153{,}09 \pm 0{,}10$

Die Ionisierungsspannung von H^-, 0,715 Volt, entspricht in thermischem Maße der Elektronenaffinität von H:

$$E_H = 16{,}5 \text{ kcal/Mol},$$

die von mir in zwei früheren Arbeiten auf Grund von kürzeren Rechnungen genau vorausgesagt ist.

Die Ionisierungsspannungen der höher geladenen Ionen B^{+++}, C^{++++} usw. lassen sich, abgesehen von der Relativitätskorrektion u. dgl., mit derselben absoluten Genauigkeit aus Gleichung (23) bestimmen.

Oslo, Fysisk Institut, August 1930.

* Die beiden letzten Werte nach brieflicher Mitteilung von Edlén. Die Fehlergrenzen sollen jedoch die Genauigkeit nur ungefähr angeben.

Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Kupfer und Silber.

Von **Alexander A. Rusterholz** in Zürich.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1930.)

Aus den Intensitäten von Debye-Scherrer-Aufnahmen an Kupfer und Silber mit Cu $K\alpha$-Strahlung werden die Streufunktionen dieser Metalle bestimmt. Die Resultate ergeben für Kupfer Übereinstimmung mit den Messungen von Armstrong, für Silber Übereinstimmung mit der nach dem Thomas-Fermischen Atommodell berechneten Streufunktion.

Beim Auftreffen von Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ auf Atome gehen von diesen sekundäre Röntgenstrahlen aus, und zwar unterscheidet man hier zwischen Strahlen gleicher Wellenlänge λ (kohärente Streustrahlung), Strahlen etwas vergrößerter Wellenlänge $\lambda + \Delta\lambda$ (Comptonstrahlung) und Strahlen, deren Wellenlänge nur von der betreffenden Atomart, nicht aber von der Art der einfallenden Strahlung abhängt (Fluoreszenzstrahlung). Von besonderem Interesse ist die Intensitätsverteilung der kohärenten Streustrahlung, denn diese Funktion geht ein in die Berechnung von Atomlagen bei Bestimmungen von Strukturen mit Parametern; vor allem aber deswegen, weil sie in engem Zusammenhang steht mit dem Aufbau der äußeren Elektronenhülle des Atoms. Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß dieser Zusammenhang sich in vielen Fällen erfassen läßt mit den Methoden der klassischen Elektrodynamik. Wellenmechanisch ist der Streuprozeß ebenfalls behandelt worden*.

Erfolgt die Streuung von unpolarisierter Röntgenstrahlung an einem einzelnen Elektron, so ist das Verhältnis der Intensität der am Elektron gestreuten Strahlung (gemessen in der Entfernung r vom Elektron) zur Intensität des Primärstrahles gleich

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{m^2 r^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$$

(e, m Ladung und Masse des Elektrons; 2ϑ Winkel zwischen Richtung des Primärstrahles und Beobachtungsrichtung).

Enthält das Atom mehrere (Z) Elektronen, so sind die von den einzelnen Elektronen ausgehenden Wellen in gewissen Phasenbeziehungen zueinander.

---

* I. Waller, Phil. Mag. **4**, 1228, 1928.

Wegen der räumlichen Ausdehnung des Atoms hat dies zur Folge, daß die Intensität J kleiner ist, als man nach der Formel

$$\frac{J}{J_0} = \frac{Z^2 e^4}{m^2 r^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$$

erwarten könnte. Man bringt dies bekanntlich dadurch zum Ausdruck, daß man schreibt

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{m^2 r^2} \cdot F^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}.$$

F wird als Atomformfaktor oder als das Streuvermögen des Atoms bezeichnet. F hängt von λ und von ϑ ab. Für $\vartheta = 0$ ist F stets gleich Z.

Die Gestalt der Streufunktion F ist nun gegeben durch die Anordnung der Elektronen im Atom bzw. durch die kontinuierliche Ladungsverteilung, wie sie auf Grund der Wellenmechanik gefordert wird. Ist die radiale Ladungsverteilung $U(r)$ bekannt, so berechnet sich F (Kugelsymmetrie der Ladungsverteilung vorausgesetzt) nach der Formel

$$F = \int_0^\infty U(r) \cdot \frac{\sin \Phi}{\Phi} \cdot dr, \tag{1}$$

$$\Phi = 4\pi r \cdot \frac{\sin \vartheta}{\lambda}.$$

Für viele Fälle läßt sich $U(r)$ nach einer von Hartree* angegebenen Näherungsmethode bestimmen. Die bisherigen experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, daß die auf diese Weise berechneten Streufunktionen die tatsächlichen Verhältnisse gut wiedergeben.

Nun haben Thomas** und Fermi*** eine neue Berechnungsart der Elektrizitätsverteilung im Atom vorgeschlagen, die allerdings nur bei schweren Atomen Gültigkeit besitzen soll. Dabei wird die äußere Elektronenhülle des Atoms als entartetes Elektronengas aufgefaßt und auf Grund dieser Vorstellung mittels statistischer Methoden die radiale Ladungsverteilung $U(r)$ berechnet. Aus $U(r)$ läßt sich mit Hilfe von Formel (1) die Streufunktion bestimmen. Das Thomas-Fermische Atommodell gibt zwar die tatsächliche Verteilung der äußersten Elektronen nicht gut wieder, der Unterschied wird sich aber, was die F-Funktion betrifft, nur bei sehr kleinen Werten von $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ bemerkbar machen. Thomas hat auf diese

* D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89, 111, 1928.
** L. H. Thomas, ebenda **23**, 542, 1927.
*** E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928.

Weise die Streufunktion für das neutrale Cäsium berechnet. Aus seinen Angaben läßt sich die Streufunktion für jedes andere Atom leicht ableiten.

Es wäre nun das nächste, die so berechneten Streufunktionen mit den experimentellen Resultaten zu vergleichen. Die einzige Messung der Streufunktion von schweren Atomen, die bisher vorlag, ist von Claassen* ausgeführt worden, und zwar für Wolfram. Danach wird die Winkelabhängigkeit von F durch das Thomas-Fermische Atommodell richtig wiedergegeben. Es ist jedoch wünschenswert, weitere Messungen an anderen schweren Atomen anzustellen.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Streufunktionen von Kupfer und Silber für Cu$K\alpha$-Strahlung durch Messung der Integralintensität der Röntgeninterferenzen an Kristallpulvern zu bestimmen. Die Verwendung von sehr feinem Pulver ist angebracht angesichts der Schwierigkeiten, die bei Messungen an größeren Kristallen auftreten (primäre und sekundäre Extinktion). Die Streufunktion von Kupfer ist schon von Armstrong** gemessen worden; der Vergleich mit ihren Resultaten soll die verwendete Methode (photographisch nach der Debye-Scherrer-Anordnung) auf ihre Brauchbarkeit prüfen.

Gemessen wurden die Relativwerte der Integralintensitäten von Debye-Scherrer-Linien. Sie stehen in folgendem Zusammenhang mit der Streufunktion F:

$$J = k \cdot n^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin\vartheta \cdot \sin 2\vartheta} \cdot p \cdot F^2 \cdot e^{-2M} \cdot A(2\vartheta). \qquad (2)$$

Dabei bedeuten:

k eine Konstante;

n Anzahl Atome pro Kubikzentimeter;

p Häufigkeitsfaktor der Fläche, an der Reflexion eintritt.

2ϑ Winkel zwischen Richtung des Primärstrahls und Richtung des reflektierten Strahls;

e^{-2M} berücksichtigt die Intensitätsverminderung infolge der Temperaturbewegung der streuenden Teilchen. Für die drei kubischen Translationsgitter hat M nach Waller folgende Form:

$$M = \frac{6h^2}{mx\Theta} \cdot \frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2} \cdot \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right];$$

---

* A. Claassen, Phil. Mag. **9**, 57, 1930.

** A. H. Armstrong, Phys. Rev. **34**, 931, 1929.

h Planckscher Wirkungsquantum; m Atomgewicht; Θ charakteristische Temperatur; $x = \Theta/T$;

$$\Phi(x) = \frac{1}{x}\int_0^x \frac{\xi\, d\xi}{e^{\xi}-1}\text{*}.$$

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer gilt für den Fall, daß Nullpunktsenergie vorhanden ist. Nun ist dies auf Grund neuerer Untersuchungen** als erwiesen zu betrachten.

$A(2\vartheta)$ ist ein Faktor, der die Intensitätsverminderung infolge der Absorption der Strahlung im Präparat berücksichtigt***. Für Kupfer ($\mu R = 8{,}56$) ist dieser Faktor numerisch bestimmt worden, für Silber ($\mu R > 50$) läßt er sich nach einer vom Verfasser angegebenen Formel berechnen****.

Mit Hilfe von (2) kann man aus den Werten von J die Winkelabhängigkeit von F ermitteln. Um nun die Absolutwerte von F zu erhalten, genügt es, den F-Wert für eine einzige Fläche zu bestimmen. Dies wurde bei Kupfer für die Fläche (220) ausgeführt. Es wurden Aufnahmen hergestellt an einem Gemisch von Al- und Cu-Pulver (Gewichtsverhältnis $G_1 : G_2$).

Die Linien Al (220), Cu (220) und Al (311) fallen mit keiner anderen Linie zusammen. Man bestimmt ihre Integralintensität und berechnet $J' = \frac{J}{p}$. Aus J' (Al 220) und J' (Al 331) läßt sich J' (Al) für den gleichen Wert von $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ berechnen, wie er der Fläche Cu (220) zukommt (durch

---

* Numerische Werte von $\Phi(x)$ bei P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.

** R. W. James u. E. M. Firth, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 62, 1927; R. W. James, I. Waller u. D. R. Hartree, ebenda **118**, 334, 1928; R. W. James u. G. W. Brindley, ebenda **121**, 155, 1928; R. W. James, G. W. Brindley u. R. G. Wood, ebenda **125**, 401, 1929.

*** H. Möller u. A. Reis, ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 425, 1928; A. Claassen, Phil. Mag. **1**, 57, 1930; A. A. Rusterholz, ZS. f. Phys. **63**, 1, 1930.

**** Vom Verfasser ist gezeigt worden, daß $A(2\vartheta)$ im wesentlichen nur abhängt vom Produkt aus Absorptionskoeffizient und Radius des Präparatstäbchens. Aus dem gleichen in der betreffenden Arbeit angegebenen Ausdruck ersieht man, daß man die zur Berechnung von $A(2\vartheta)$ nötige Integration über den Querschnitt vom Radius R ersetzen kann durch eine Integration über den Einheitskreis, falls man als Absorptionskoeffizienten nicht μ, sondern $\mu \cdot R$ in die Rechnung einführt. Bei der Berechnung für den Fall großer Absorption ist dieser neue Wert mit μ bezeichnet. Falls man unter μ den ursprünglichen Absorptionskoeffizienten versteht, so hat man überall statt R^2/μ R/μ zu setzen.

lineare Interpolation). Für einen bestimmten Wert von $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ besteht nun die Beziehung

$$\frac{J_2'}{J_1'} = \frac{n_2^2}{n_1^2} \cdot \frac{(F_2 \cdot e^{-M_2})^2}{(F_1 \cdot e^{-M_1})^2} \cdot \frac{G_2}{G_1} \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} . \tag{3}$$

Der Index 1 bezieht sich auf Al, der Index 2 auf Cu. γ bedeutet das spezifische Gewicht. Der Absorptionsfaktor ist für beide Stoffe der gleiche, falls das Pulver so fein ist, daß man die Absorption in einem einzelnen Pulverkorn vernachlässigen kann.

Kennt man den Wert von $F_1 e^{-M_1}$, so berechnet sich $F_2 e^{-M_2}$ zu

$$F_2 e^{-M_2} = F_1 e^{-M_1} \sqrt{\frac{J_2'}{J_1'}} \cdot \frac{n_1}{n_2} \cdot \sqrt{\frac{G_1 \gamma_2}{G_2 \gamma_1}} . \tag{4}$$

Da sowohl das Kupfer-, als auch das Aluminiumgitter flächenzentriert sind, gilt

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{d_2^3}{d_1^3},$$

d_1, d_2 Gitterkonstanten.

Somit wird

$$F_2 e^{-M_2} = F_1 e^{-M_1} \sqrt{\frac{J_2'}{J_1'}} \cdot \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^3 \cdot \sqrt{\frac{G_1 \gamma_2}{G_2 \gamma_1}} . \tag{5}$$

Die Resultate der Messungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1. Kupfer, Cu Kα-Strahlung.

$d_1 = 4{,}05$ Å. $d_2 = 3{,}60$ Å. $G_1 : G_2 = 1000 : 732$. $\gamma_1 = 2{,}60$. $\gamma_2 = 8{,}92$. $F_1 = 6{,}65$*. $F_1 e^{-M_1} = 5{,}88$.

Fläche	ϑ	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	$J_{\text{rel.}}$	p	J'_{Al}	J'_{Cu}	$F_1 e^{-M_1}$	$F_2 e^{-M_2}$
Al 220	32° 28′	0,349	73,3	12	61,0			
Cu 220	37 8	0,393	78,0	12	43,8	65,0	5,88	10,9
Al 311	39 0	0,409	90,0	24	37,5			

Man erhält somit für F (Cu 220) e^{-M} von Kupfer den Wert 10,9. Von Armstrong ist er zu 11,15 bestimmt worden.

* R. W. James, G. W. Brindley u. R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 401, 1929.

Tabelle 2. Kupfer, Cu $K\alpha$-Strahlung.
$T = 290^0$. $\Theta = 315^0$. $\Phi(\Theta/T) = 0{,}762$. $m = 1{,}05 \cdot 10^{-22}$ g.

Fläche	ϑ	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	$J_{rel.}$	p	A	$Fe^{-M}_{rel.}$	e^M	$F_{rel.}$
111	21°42′	0,241	100	8	0,133	39,5	1,04	41,3
200	25 17	0,278	54,4	6	0,172	35,2	1,06	37,2
220	37 9	0,393	55,2	12	0,319	27,9	1,12	31,3
311	45 5	0,461	70,7	24	0,427	22,1	1,17	25,8
222	47 41	0,481	23,4	8	0,469	21,3	1,19	25,3
331	68 31	0,605	82,5	24	0,802	13,3	1,31	17,4
420	72 41	0,621	106	24	0,857	12,9	1,33	17,1

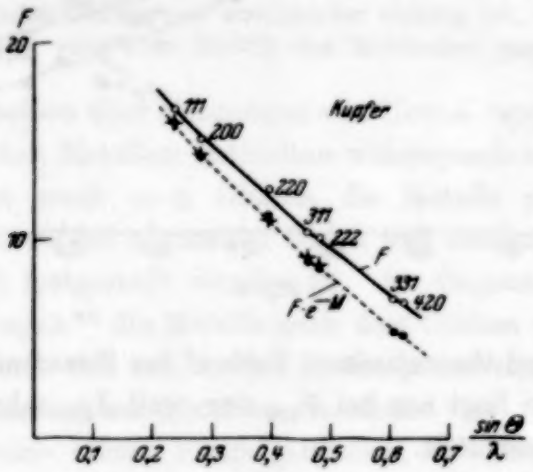


Fig. 1.

Tabelle 3. Silber, Cu $K\alpha$-Strahlung.
$T = 290^0$. $\Theta = 215^0$. $\Phi(\Theta/T) = 0{,}831$. $m = 1{,}78 \cdot 10^{-22}$ g.

Fläche	ϑ	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	$J_{rel.}$	p	A	$Fe^{-M}_{rel.}$	e^M	$F_{rel.}$
111	19° 9′	0,213	100	8	0,0736	41,3	1,03	42,5
200	22 15	0,246	60,2	6	0,0988	37,9	1,04	39,4
220	32 22	0,348	72,4	12	0,204	31,0	1,09	33,8
311	38 53	0,408	112	24	0,288	27,6	1,12	30,9
222	40 59	0,427	37,1	8	0,318	27,3	1,13	20,8
400	49 13	0,493	22,5	6	0,442	22,3	1,18	26,3
331	55 36	0,537	122	24	0,546	22,6	1,21	27,4
420	57 50	0,551	135	24	0,584	21,9	1,23	27,0
422	68 1	0,603	215	24	0,752	20,0	1,28	25,6
333 / 511	79 35	0,640	622	8+24	0,920	17,8	1,32	23,5

In Fig. 1 und 2 ist der Verlauf der Funktionen F (○) und Fe^{-M} (●) dargestellt, in Fig. 1 zusammen mit den Resultaten von Armstrong (+). In Fig. 2 ist die Streufunktion von Silber, wie sie sich auf Grund des Thomas-

Fermischen Atommodells berechnen läßt, eingetragen, und zwar, da es sich bei Silber nur um relative Messungen handelt, so, daß die Kurve (—) durch den Punkt F_{220} durchgeht. Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen

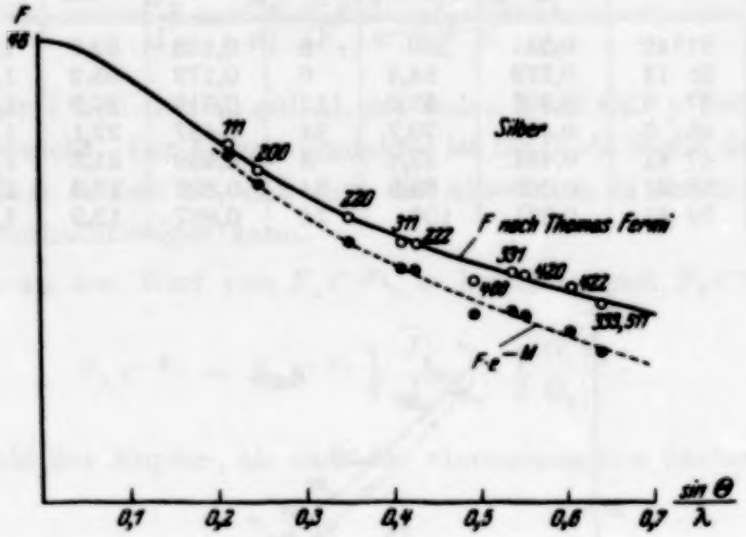


Fig. 2.

experimentellem und theoretischem Verlauf der Streufunktion eine gute ist. Ein größerer Fehler liegt nur bei F_{400} vor, weil J_{400} sehr klein ist und sich schwer genau messen läßt.

Einzelheiten über die experimentelle Ausführung und über Messungen an anderen Metallen sollen demnächst in einer in den Helvetica Physica Acta erscheinenden Arbeit mitgeteilt werden.

Herrn Professor Dr. P. Scherrer möchte ich auch an dieser Stelle für seine Ratschläge und für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, August 1930.

Vergleich zweier Verfahren zur Bestimmung von Kontaktspannungen zwischen Metallen.

Von **Günther Mönch** in Erlangen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1930.)

Nach der Thomsonmethode gemessene Kontaktspannungen werden mit Werten verglichen, die aus parallel verschobenen Glühemissionskurven erhalten werden. Es wird gezeigt, daß man mit beiden Verfahren übereinstimmende Ergebnisse erhält, und die früher gegebene Deutung des Vorzeichens der Kontaktspannung aus der Lage der Emissionskurven zueinander richtig ist. Auf Grund der Erfahrungen wird eine Kritik der Methoden gegeben.

Die letzten Arbeiten über Messungen von Kontaktspannungen zwischen im Vakuum geglühten Metallen enthielten widersprechende Meßergebnisse. R. Vieweg* findet nach dem Glühen die Metalle positiver und eine Spannungsreihe, wie sie bei normalem Druck und mechanischer Säuberung der Oberflächen oft festgestellt worden ist. Im Gegensatz hierzu wurden nach meinen Messungen** die Metalle nach dem Glühen negativer, und die Spannungsreihe kehrte sich um, so daß Pt die positivste, Ni die negativste Stelle von den untersuchten Metallen einnahm.

Es ist bisher eine offene Frage geblieben, ob diese Abweichung der Ergebnisse voneinander vielleicht an der Verschiedenheit der benutzten Meßmethoden liegt, oder ob das Vorzeichen durch falsche Deutung der Ergebnisse umgekehrt wurde.

Ob die Methoden dasselbe messen, läßt sich am einfachsten durch eine kurz hintereinander nach beiden Methoden ausgeführte Bestimmung der Kontaktspannung zwischen zwei Elektroden entscheiden. Gleichzeitig wird dadurch ein Vergleich des Vorzeichens möglich sein.

Diese Feststellung ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Anschließend wird die aus der gleichzeitigen Benutzung der beiden Methoden gewonnene Erfahrung in einer Kritik der Methoden zusammengefaßt.

Die Meßmethoden.

1. Methode [*Thomson* (*Kelvin*)]. R. Vieweg verwandte das W. Thomsonsche Verfahren. Zwei nahe aneinander liegende, aber sich nicht berührende Platten, deren Kontaktspannung bestimmt werden soll, werden

* R. Vieweg, Ann. d. Phys. **74**, 146, 1924.
** G. Mönch, ZS. f. Phys. **47**, 522, 1928.

plötzlich voneinander entfernt. Infolge der Kapazitätsverkleinerung tritt zwischen den Platten eine Erhöhung der Spannung auf, die durch eine vorher zwischen den Platten angelegte Hilfsspannung aufgehoben werden kann. Diese angelegte Gegenspannung ist gleich der Kontaktspannung mit umgekehrtem Vorzeichen.

Wird nach Lösung des Erdschlüssels *Schl* (Fig. 1) die Platte *I* gehoben und bleibt das Elektrometer *El* in Ruhe, während an Platte *I* eine Spannung von V Volt liegt, so ist $I/II = -V$, d. h. die Kontaktspannung zwischen *I* und *II* $= -V$ Volt.

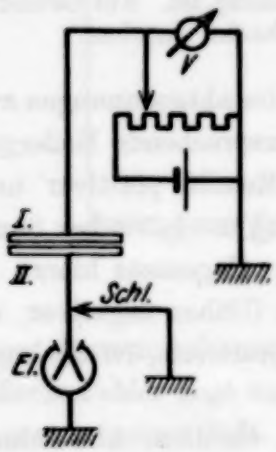


Fig. 1. Schaltskizze der Thomsonmethode.
I und *II* sind die Platten, deren Kontaktspannung bestimmt werden soll.
V Kompensierende Spannung.
El Elektrometer. *Schl* Erdschlüssel.

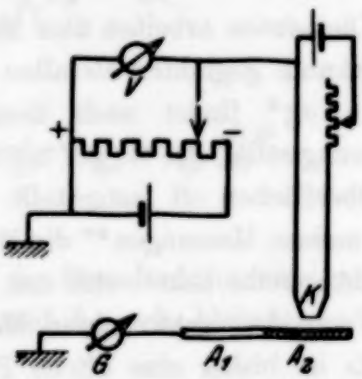


Fig. 2. Schaltskizze zur Elektronenmethode.
A_1 und A_2 sind die Platten, deren Kontaktspannung bestimmt werden soll.
G: Galvanometer, das den von der Glühkathode *K* ausgehenden Strom in Abhängigkeit von *V* mißt.

2. Methode [Mönch]. Der Emissionsstrom einer Glühkathode *K* (Fig. 2) wird an der Anode in Abhängigkeit von der Anodenspannung V aufgenommen. Außer der angelegten Spannung V Volt zwischen Kathode und Anode liegt die Kontaktspannung V_1 Volt der Kathode gegen die Anode. Ersetzt man die Anode A_1 durch eine andere ihr gleich geformte Elektrode A_2 aus einem anderen Metall, so besteht zwischen der Kathode und der neuen Anode im allgemeinen eine andere Kontaktspannung, z. B. V_2 Volt. Zu der angelegten Spannung V Volt kommt also unabhängig von der Größe von V die Spannung V_1 bzw. V_2 Volt hinzu. Die an der ersten Anode in Abhängigkeit von V aufgenommene Kurve wird also gegenüber der mit der zweiten Anode bestimmten parallel um die Größe $V_1 - V_2$ Volt verschoben sein.

Versuchsanordnung.

Form der Elektroden. Trotzdem sich die plattenförmige Form der Anode bei der Elektronenmethode weniger als die zylinderförmige Anordnung bewährt hatte, wurde sie doch mit Rücksicht auf die Thomsonsche Methode gewählt. Damit die an A_1 und A_2 aufgenommenen Kurven geometrisch die gleiche Gestalt hatten, d. h. genau parallel ausfielen, mußte eine Verschiebung der Anoden ohne Änderung des Abstandes von der Kathode erreicht werden.

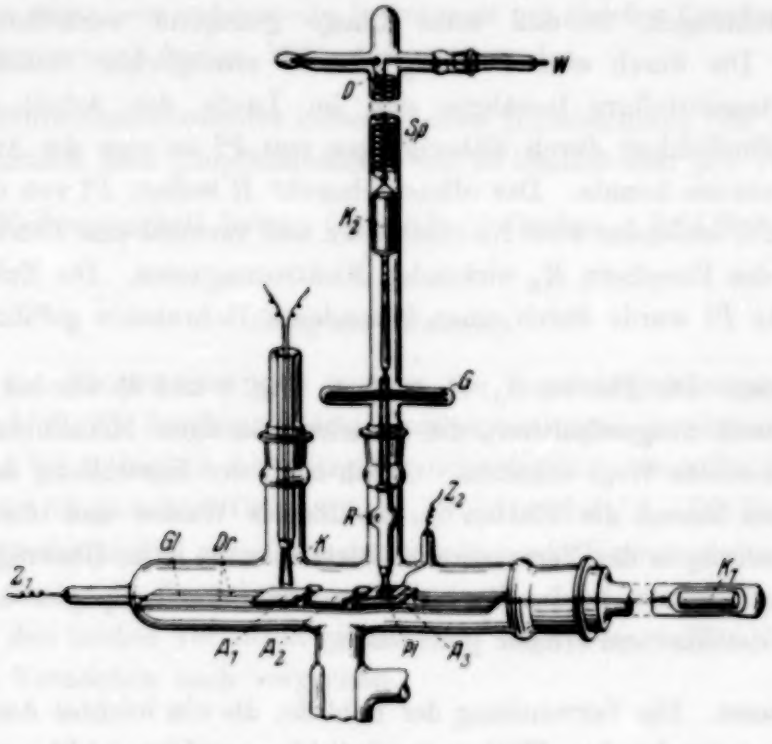


Fig. 3. Versuchsrohr zum Vergleich der beiden Meßverfahren.

Verschiebungsvorrichtung. Dazu wurde in das Versuchsrohr (Fig. 3) eine Glasplatte (*Gl*) eingesetzt, die der Länge nach von zwei 0,2 mm starken Kupferdrähten (*Dr*) umgeben ist. Auf diesen Drähten werden die durch dünne Drähte leitend verbundenen plattenförmigen Anoden A_1, A_2 und A_3 ($3 \times 3 \times 0{,}3\,\text{cm}^3$) elektromagnetisch mit Hilfe des Eisenkerns K_1 verschoben. Die Drähte gewährten eine geringe Reibung bei der Verschiebung und verursachten nur eine für die Thomsonsche Methode wichtige geringe Kapazitätsvergrößerung. Gleichzeitig werden die Drähte als Zuleitung (Z_1) zum Meßinstrument benutzt.

Glühkathode. Das Rohr enthielt auf der einen Seite den zur Elektronenmethode notwendigen Glühfaden (K), einen kurzen, etwa 5 mm langen Wolframdraht von 0,01 mm Durchmesser.

Gegenplatte zur Thomsonmethode. In der anderen Rohrhälfte hing die elektromagnetisch hebbare Gegenplatte Pl ($2{,}7 \times 2{,}3 \times 0{,}1$ cm³). Durch die Gabel G war die Verdrehung der Platte behindert, die Spirale Sp dämpfte den Fall der Platte, wodurch auch der den Anschlag ersetzende, durch die Welle W beliebig verstellbare Draht D weniger belastet wurde. Der Draht D war an der Welle W befestigt und einige Male herumgeschlungen, so daß seine Länge genügend verändert werden konnte. Die durch eine Drehung von W ermöglichte Verschiedenheit der Platteneinstellung bewährte sich im Laufe der Arbeit, da stets die Empfindlichkeit durch Näherbringen von Pl an eine der Anoden gesteigert werden konnte. Das offene Glasrohr R isoliert Pl von den durch die Gabel G laufenden zwei Nickeldrähten und vermied eine Störung durch den auf den Eisenkern K_2 wirkenden Elektromagneten. Die Zuleitung Z_2 zur Platte Pl wurde durch einen besonderen Rohransatz geführt.

Anoden. Die Platten A_1, A_2 und A_3 (Fig. 2 und 3) wurden stets aus einem Stück ausgeschnitten; die verschiedenartigen Metallüberzüge auf elektrolytischem Wege erhalten. Gleich nach der Herstellung der Metallbelegungen kamen die Platten in destilliertes Wasser und ohne weitere Vorbehandlung in das Versuchsrohr. Metallplatten ohne Überzüge wurden vor dem Einsetzen in das Versuchsrohr mit Schmirgelpapier abgerieben und mit destilliertem Wasser gewaschen.

Vakuum. Die Verwendung der Schliffe, die ein leichtes Auswechseln der zu untersuchenden Platten ermöglichte, erschien nicht verwerflich, da nur ein Vergleich der Methoden angestrebt und keine Folgerung aus der Größe der gemessenen Kontaktspannung gezogen wurde. Das Vakuum war bei allen Messungen so hoch, daß ein 10^{-5} mm Druck messendes „Mac Leod" klebte. Die Quecksilberdämpfe wurden ausgefroren.

Meßanordnung.

Schaltung. Die Schaltungen für beide Methoden entsprechen den unter Meßmethoden zugefügten Skizzen (Fig. 1 und 2). Für den ersten Fall (Thomsonmethode) war Platte I der Skizze (Fig. 1) die Platte Pl der Anordnung (Fig. 3).

Meßverfahren. Zur Messung mit Elektronenströmen wurde abweichend von der Schaltskizze (Fig. 2) kein Galvanometer (G), sondern ein Elektrometer benutzt. Es war beabsichtigt, Aufladungen für gleiche Zeiten zu messen. Wegen der geringen Kapazität der Anordnung (20 bis 25 cm) und der augenblicklichen Einstellung eines Einfadenelektrometers war nach 2 bis 3 Sekunden ein Höchstausschlag erreicht. Dieser Ausschlag entsprach der Gegenspannung, die gerade keine Elektronen mehr zur Anode gelangen ließ.

Der Vorteil dieser elektrometrischen Methode ist nur in der Bequemlichkeit zu sehen, ein und dasselbe Instrument mit gleicher Empfindlichkeit für Messungen nach beiden Methoden anzuwenden.

Das Einfadenelektrometer hatte bei einer Hilfsspannung von ± 70 Volt durchschnittlich eine Empfindlichkeit von 50 Skalenteilen pro Volt.

Die Meßgenauigkeit betrug für beide Methoden $\pm 0{,}01$ Volt.

Gang der Messung.

Mit der Thomsonmethode werden die Kontaktspannungen A_1/Pl, A_2/Pl und A_3/Pl durch angelegte Gegenspannungen gemessen; hieraus erhält man bei Gültigkeit der Spannungsreihe durch Subtraktion der Werte voneinander die gesuchten Größen A_1/A_2, A_1/A_3 und A_2/A_3. Die Elektronenmethode bestimmt drei parallel zueinander liegende Kurven, deren Abstand in Volt gemessen die Kontaktspannungen A_1/A_2, A_1/A_3 und A_2/A_3 ergeben. Die nach den beiden Verfahren gewonnenen Ergebnisse werden der Größe und dem Vorzeichen nach verglichen.

Ergebnisse.

1. Vergleich der Größe. Die Methoden wurden an den Metallen Cu, Ni, Fe und Ag verglichen. Es ergab sich eine Übereinstimmung der nach beiden Verfahren gemessenen Kontaktspannungen. Über 60 Messungen belegen diese Übereinstimmung. Außer kleinen Abweichungen von der Größenordnung $^1/_{100}$ Volt kamen auch wenige größer als 0,05 Volt vor. Sie konnten teils aus der zeitlichen Änderung der Kontaktspannung erklärt werden, andere mußten als Folge örtlicher Verschiedenheit der Kontaktspannung auf der Platte angenommen werden. Da die Thomsonmethode einen Mittelwert über die ganze Oberfläche angibt, die Elektronenmethode nur einen kleinen Mittelwert über den Teil der Platte bestimmt, der gerade

dem Glühfaden gegenüberliegt, können die Verfahren tatsächlich abweichende Werte ergeben. Versuche, die örtliche Abhängigkeit der Kontaktspannung auf der Oberfläche zu bestimmen, zeigten Unterschiede in der Größenordnung $^1/_{100}$ Volt. Die Versuche mußten aber stets unvollkommen bleiben, da sich mit der Elektronenmethode infolge beschränkter Beweglichkeit der Anodenplatten nur die örtliche Verschiedenheit längs der Rohrachse bestimmen ließ.

Tabelle 1 enthält vier Beispiele von den Ergebnissen, die deutlich zeigen, daß in beiden Fällen derselbe Wert erhalten wird. Die Spalten *A* bis *D* enthalten vier Meßreihen; die Messungen 1 bis 6 innerhalb der Spalten wurden hintereinander an den gleichen Platten nach beiden Verfahren ausgeführt. Hinter jeder Messung ist das Verfahren angegeben, nach dem der Wert erhalten wurde, *Th* als Abkürzung für Thomson-, *El* für Elektronenmethode.

Tabelle 1.

Gemessene Kontaktspannung: Th nach der Thomson-, El nach der Elektronenmethode.

A Cu/Ni Cu verkupferte, Ni vernickelte Messingplatte			B Cu/Fe Fe Eisenplatte, Cu verkupferte Eisenplatte			C Cu/Ag Cu verkupferte, Ag versilberte Messingplatte			D Cu/Ni Cu Kupferplatte, Ni vernickelte Kupferplatte		
1	— 0,26	*Th*	1	— 0,36	*Th*	1	+ 0,025	*El*	1	+ 0,60	*El*
2	— 0,20	*El**	2	— 0,35	*Th*	2	+ 0,015	*Th*	2	+ 0,57	*Th*
3	— 0,22	*El*	3	— 0,36	*El*	3	+ 0,02	*Th*	3	+ 0,53	*Th*
4	— 0,24	*Th*	4	— 0,35	*El*	4	+ 0,04	*Th*	4	+ 0,45	*El*
5	— 0,22	*El*	5	— 0,33	*Th*	5	+ 0,05	*El*	5	+ 0,35	*Th*
6	— 0,22	*Th*	6	— 0,35	*El*	6	+ 0,03	*Th*	6	+ 0,35	*El*

Bei den angeführten Beispielen sind von A bis C (Tabelle 1) die Kontaktspannungen annähernd konstant. Spalte D (Tabelle 1) zeigt eine häufige unangenehme Erscheinung während des Messens, das Wandern der Kontaktspannung. Unabhängig von den Methoden wird die Kontaktspannung immer kleiner.

2. Vergleich des Vorzeichens. Fig. 4 zeigt zwei Kurven, die parallel zueinander in einem Abstand von 0,2 Volt liegen. Die Kurven bilden die Grundlage zu der in der Tabelle 1 unter A, 2 besonders bezeichneten Messung *. Wie aus den Messungen nach der Thomsonmethode hervorgeht

* Die zu dieser Messung gehörigen Kurven zeigt Fig. 4.

(Tabelle 1, Messung A, 1, A, 4 und A, 6), ist das Vorzeichen negativ zu deuten. Bei der üblichen Art der graphischen Darstellung des Elektronenstromes in Abhängigkeit von der Anodenspannung liegt also das positivere Metall stets links vom negativen, in unserem Falle Cu/Ni = — 0,2 Volt die Ni-Kurve links von der Cu-Kurve. Somit ist auch die von mir gegebene Deutung * experimentell bestätigt.

3. Auswirkung der Elektronenbeschickung. In gleicher Weise wie das Glühen der Metalle macht sich auch ein Einfluß der Elektronenbeschickung bei der Elektronenmethode auf die Kontaktspannung der Metallplatten bemerkbar. In beiden Fällen wird die Kontaktspannung negativer. Praktisch wirkt sich die Verschiebung so aus, daß nach der durch die Elektronenmethode bedingten Elektronenbeschickung der Platten A_1 und A_2 (Fig. 2 und 3) die zwischen Pl und A_1 bzw. Pl und A_2 gemessene Kontaktspannung A_1/Pl bzw. A_2/Pl einen größeren negativen Wert zeigt. Die Folgerung hieraus, daß die Platte A_1 oder A_2 negativer geworden ist, hat nur dann eine Berechtigung, wenn die Platte Pl während der Zeit, in der die Messung mit den Elektronen stattfand, unverändert geblieben ist. Ein Einfluß der Glühfadenemission auf Pl ist unwahrscheinlich, da der Glühfaden von der Mitte der Platte Pl 7 cm entfernt ist. Die Erscheinung des Negativerwerdens zeigte sich jedoch nicht immer. Unter 54 zur Verfügung stehenden Meßreihen ist der Effekt 29 mal zu beobachten, 17 mal ist die Verschiebung innerhalb der Fehlergrenze, 8 mal wurde das Metall positiver. In diesen acht Fällen ist jedoch die Größe der Verschiebung bedeutend geringer, so daß hier immerhin eine Veränderung der Platte Pl vorliegen kann; sie beträgt höchstens + 0,12 Volt. Die im allgemeinen viel größere Verschiebung in der negativen Richtung beträgt im Höchstfall — 0,7 Volt. Diese Verschiebung zeigt sich bei allen benutzten Metallen Ni, Cu, Fe und Ag, unabhängig von ihrer Herkunft.

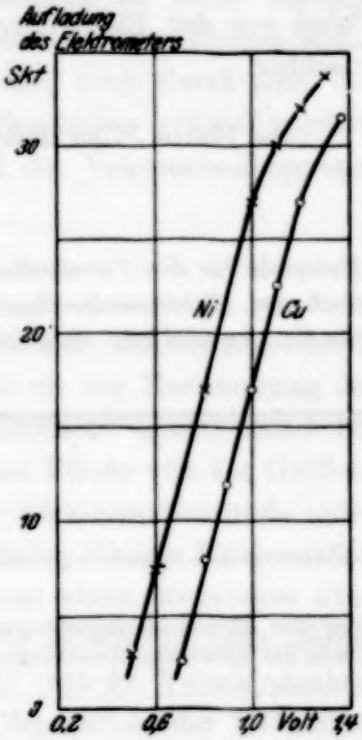


Fig. 4. Glühemissionskurven, an Anoden aus verschiedenen Metallen aufgenommen.

* ZS. f. Phys. 47, 534, 1928.

Die Verschiedenheit der Größe mag damit zusammenhängen, daß die Messungen mit der Elektronenmethode verschieden lange währten und somit die Elektronenbeschickung des Metalls verschieden ausfiel. Daneben wird auch die Oberflächenbeschaffenheit der einzelnen Platten verschieden gewesen sein. Es wurde auf eine weitere Verfolgung dieser Frage verzichtet.

Tabelle 2 enthält einige Beispiele für das besprochene Verhalten. Für drei Metallpaare Cu/Ni, Ag/Ni und Ni/Ni sind vier unzusammenhängende Beobachtungspaare (1 bis 4) angeführt. Jedesmal ist der Wert vor der Elektronenbeschickung größer (absoluter Wert kleiner) als nachher.

Die Platte *Pl* ist in der Tabelle mit Ni_H, als Nickelhilfsplatte bezeichnet.

Tabelle 2.

Beispiele für die Verschiebung der Kontaktspannung in Richtung negativer Werte nach der Elektronenbeschickung, wie sie die Elektronenmethode mit sich bringt, für Cu, Ag *und* Ni. Ni_H *ist die unveränderte Gegenplatte (Pl in Fig. 2 und 3) bei der Thomsonmethode.*

	Kontaktspannungen zwischen Cu/Ni_H 1.–3. Cu verkupferte Messingplatte | Ni_H vernickelte 4. Cu Kupferplatte | Messingplatte			
	1.	2.	3.	4.
Vor der Elektronenbeschickung	— 0,30	— 0,42	— 0,42	— 0,04
Nach der Elektronenbeschickung	— 0,50	— 0,51	— 0,47	— 0,13
	Kontaktspannungen zwischen Ag/Ni_H 1.–2. Ag versilberte Messingplatte | Ni_H vernickelte 3.–4. Ag Ag = Platte | Messingplatte			
	1.	2.	3.	4.
Vor der Elektronenbeschickung	— 0,35	— 0,38	— 0,09	— 0,36
Nach der Elektronenbeschickung	— 0,50	— 0,45	— 0,38	— 0,42
	Kontaktspannungen zwischen Ni/Ni_H 1. Ni vernickelte Messingplatte | Ni_H vernickelte 2.–4. Ni vernickelte Kupferplatte | Messingplatte			
	1.	2.	3.	4.
Vor der Elektronenbeschickung	— 0,30	+ 0,12	+ 0,13	— 0,3
Nach der Elektronenbeschickung	— 0,54	— 0 59	— 0,50	— 0,56

Als Ursache für die Verschiebung kann eine durch den Elektronenstrom bedingte Entgasung der Platte angesehen werden. Ob die Entgasung eine Folge leichter Temperaturerhöhung ist, oder ob nur eine oberflächliche Gas- oder Wasserhaut (?) durch den Elektronenaufprall (höchstens 3 Volt Geschwindigkeit) hervorgerufen wird, kann hier nicht entschieden werden.

Folgerung.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß erstens beide Methoden dasselbe messen, und zweitens das früher gegebene Vorzeichen zu Recht besteht, kann der Unterschied zwischen Viewegs und meinen Meßergebnissen weder durch die Verschiedenheit der benutzten Methoden, noch durch eine, das Vorzeichen umkehrende, falsche Deutung der Ergebnisse erklärt werden. Es bleibt dann nur die schon früher auf Grund der Vakuumbedingungen gegebene Erklärung*.

Kritik der Methoden.

Der grundlegende Unterschied der zwei Methoden und ihrer Anwendbarkeit besteht in der Größe der Oberfläche, die sie zur Bestimmung der Kontaktspannung nötig haben. Die Thomsonmethode bedarf selbst bei geringer Kapazität der Anordnung doch noch einer Fläche von der Größenordnung 1 bis 10 cm², hingegen läßt sich mit der Elektronenmethode unter Benutzung eines Elektronenstrahles ein fast beliebig kleines Flächenstück untersuchen. Während die Thomsonmethode nur einen Mittelwert über örtlich verschiedene Kontaktspannungen auf einer Oberfläche mißt, eignet sich die Elektronenmethode besonders dazu, die örtliche Verschiedenheit der Kontaktspannung zu bestimmen. (Diese Eigenarten der Methoden, im einen Falle Messung eines Mittelwertes, im anderen Falle Messung eines begrenzten Stückes der Oberfläche, haben wahrscheinlich außer Meßfehlern die Abweichungen der Messungen nach beiden Methoden hervorgerufen (Tabelle 1).

Mit der Verwendung kleinerer Elektrodenmassen ist bei der Elektronenmethode die Möglichkeit zur Herstellung besserer Vakuumbedingungen gegeben.

Von einem Meßverfahren der Kontaktspannung wird erwartet, daß sie die Oberfläche des untersuchten Metalls nicht verändert. Diese Bedingung

* ZS. f. Phys. 47, 537, 1928.

erfüllt die Thomsonmethode auf alle Fälle, wenn die bewegliche Gegenplatte mit der zu untersuchenden Oberfläche nicht in reibende Berührung kommt. Die Elektronenmethode kann, wie oben belegt, die Oberfläche beeinflussen. Diese Beeinflussung entspricht vermutlich einer Reinigung der Oberfläche und hört nach einer gewissen Zeit auf.

Beide Methoden haben die magnetische Verschiebung einer Platte gemeinsam. Diese Verschiebungsvorrichtung in geschickter Anordnung schließt durchaus nicht die heute möglichen, saubersten Vakuumbedingungen aus und ist keineswegs als eine experimentelle Unvollkommenheit anzusprechen. Vermieden wird diese Verschiebung durch Auf- und Abdampfen von Metallen auf die Elektroden, ein in seiner Anwendbarkeit sehr begrenztes Verfahren.

Bei der Elektronenmethode muß die Anode ohne Abstandsänderung von der Kathode verschiebbar sein, dagegen muß bei dem Thomsonverfahren eine größere Platte sehr nahe an eine andere herangebracht werden, ohne daß sie irgendwo direkt aufliegen darf. Erfahrungsgemäß ist die Bedingung für die Elektrodenverschiebung bei der Thomsonmethode schwerer als bei der anderen zu erfüllen (siehe Fig. 3), besonders, wenn jede Verwendung von gefetteten Schliffen vermieden wird.

Zusammenfassend muß aus der Erfahrung der Elektronenmethode der Vorzug gegeben werden.

Zu erwähnen wäre noch die Verbindung des hier als Elektronenmethode bezeichneten Meßverfahrens mit dem Verstärkerprinzip eines Dreielektrodenrohrs, wie sie M. Forró und E. Patai* anwenden. Die Änderung der Kontaktspannung des Gitters bezogen auf die Kathode wird als Parallelverschiebung der Anodenstrom-Gitterspannungskurve gemessen. Diese Anordnung gestattet mit Strömen von einigen Milliampere zu arbeiten, hat aber bei der hier erwähnten Anwendung nur prinzipiell den Vorteil größerer Empfindlichkeit. Da man mit einem kurzen, einer plattenförmigen Anode gegenüberstehenden Glühfaden bereits eine vollständig ausreichende Empfindlichkeit von $\pm$ 0,01 Volt erreicht (Fig. 4), so erscheint eine Anordnung mit drei Elektroden und nur bei einer sorgfältigen Versuchsreihe erhaltenen Empfindlichkeit von $\pm$ 0,05 Volt als eine Komplikation der Anordnung und als kein Gewinn.

---

* M. Forró und E. Patai, ZS. f. Phys. **63**, 444, 1930.

Die hier verglichenen zwei Meßverfahren wurden auch auf ihre Verwendbarkeit für Halbleiter untersucht. Es wird demnächst eine Veröffentlichung darüber folgen.

Der Firma Reiniger-Siemens-Veifa in Erlangen, die durch finanzielle Unterstützung des Instituts die Ausführung dieser Arbeit im wesentlichen ermöglicht hat, sei auch an dieser Stelle der Dank des Instituts ausgesprochen.

Besonderen Dank sage ich Fräulein cand. phys. G. Faltz für ihre Hilfe bei den Messungen.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1930.

Zur Wellentheorie des Lichtquants.

Von **Georg Rumer** in Göttingen.

(Eingegangen am 21. August 1930.)

Es wird gezeigt, wie sich die Maxwellschen Gleichungen in das allgemeine Schema der relativistischen Wellenmechanik einordnen lassen.

Die Analogie zwischen Lichtquanten und Elektronen, die seit der Aufstellung der Wellenmechanik deutlich zutage getreten ist, führte zu zahlreichen Versuchen, die beiden relativistischen Theorien (die Maxwellsche und die Diracsche) unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu behandeln†. Die tiefgehenden Unterschiede aber zwischen beiden Partikelarten schienen gegen solche Versuche zu sprechen. Mathematisch spricht dagegen, daß in der Theorie des Elektrons neuartige Größen hervorgetreten sind, die bei einer Lorentztransformation ganz anderen Transformationsgesetzen gehorchen, als ein Tensor oder ein Vektor. Auch kann ein Lichtquant im Gegensatz zum Elektron verschwinden (in den Zustand des „Nichtseins" übergehen).

I. In der Wellenmechanik wird der Zustand des Systems beschrieben durch eine komplexe Größe ψ. ψ^* sei ihre konjugiert komplexe. Es muß hervorgehoben werden, wie Dirac bemerkt, daß die Beziehung zwischen ψ und ψ^* nicht ganz von derselben Natur ist, wie bei den gewöhnlichen komplexen Zahlen, da wir im allgemeinen keinen Sinn der Zerspaltung der Zustandsgröße in die reellen und imaginären Bestandteile zuschreiben können. Dirac†† schlägt deswegen auch vor, die Bezeichnung „conjugate imaginary" für die ersten und „conjugate complex" für die zweiten beizubehalten.

In der Diracschen Theorie des Elektrons wird der Zustand durch einen Satz von vier „conjugate imaginary" Größen

$$(\psi_0, \psi_1, \psi_2, \psi_3)$$

beschrieben, die keineswegs einen komplexen Vektor bilden.

Dirac gewinnt seine Gleichungen erster Ordnung dadurch, daß er den Operator zweiter Ordnung in Linearfaktoren zerlegt, was ihm mit Hilfe vierreihiger Matrizen gelingt. Wir werden zeigen, daß ein analoges

---

† C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928; C. Lanczos, Eine Reihe von Abhandlungen in der ZS. f. Phys. **57**, 1929.

†† P. A. M. Dirac, The Principles of Quantummechanics 1930, § 7, S. 21.

Verfahren in der Elektrodynamik von den Gleichungen zweiter Ordnung für die Potentiale φ^i auf die Maxwellschen Gleichungen führt, unter einer Bedingung: man muß die Lorentzsche Konvention $\left(\frac{\partial \varphi^i}{\partial x^i} = 0\right)$ mit in den Formalismus einbeziehen.

In der Maxwellschen Theorie wird der Zustand durch zwei reelle Vektoren $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}$ beschrieben. Um auch hier den Anschluß an die übliche wellenmechanische Begriffsbildung zu erhalten, bilden wir nach C. Lanczos den Satz von drei komplexen Größen:

$$F_1 = H_1 + iE_1, \quad F_2 = H_2 + iE_2, \quad F_3 = H_3 + iE_3.$$

In der gewohnten relativistischen Schreibweise

$$x^1 = x, \quad x^2 = y, \quad x^3 = z, \quad x^0 = ict,$$

$$\varphi_1\, \varphi_2\, \varphi_3 = \mathfrak{A} \text{ (Vektorpotential)}, \quad -i\varphi_0 = \varphi \text{ (skalares Potential)}$$

$$f_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k},$$

$$\mathfrak{H} = (f_{23}, f_{31}, f_{12}), \qquad i\mathfrak{E} = (f_{01}, f_{02}, f_{03})$$

werden die drei Größen F_i folgendermaßen durch die Potentiale ausgedrückt:

$$F_1 = f_{23} + f_{01} = \frac{\partial}{\partial x^0}\varphi_1 - \frac{\partial}{\partial x^1}\varphi_0 + \frac{\partial}{\partial x^2}\varphi_3 - \frac{\partial}{\partial x^3}\varphi_2, \qquad (1_1)$$

$$F_2 = f_{31} + f_{02} = \frac{\partial}{\partial x^0}\varphi_2 - \frac{\partial}{\partial x^1}\varphi_3 - \frac{\partial}{\partial x^2}\varphi_0 + \frac{\partial}{\partial x^3}\varphi_1, \qquad (1_2)$$

$$F_3 = f_{12} + f_{03} = \frac{\partial}{\partial x^0}\varphi_3 + \frac{\partial}{\partial x^1}\varphi_2 - \frac{\partial}{\partial x^2}\varphi_1 - \frac{\partial}{\partial x^3}\varphi_0. \qquad (1_3)$$

Es wird sich als sehr zweckmäßig erweisen, (1) durch eine nullte Gleichung zu ergänzen:

$$F_0 = \frac{\partial}{\partial x^0}\varphi_0 + \frac{\partial}{\partial x^1}\varphi_1 + \frac{\partial}{\partial x^2}\varphi_2 + \frac{\partial}{\partial x^3}\varphi_3. \qquad (1_0)$$

Für (1) [inkl. (1_0)] schreiben wir als Abkürzung

$$F = \text{Max}\ \varphi, \qquad (1)$$

wobei Max ein vierreihiger Operator ist, den wir in II näher betrachten werden. Es sei hier bemerkt, daß F keineswegs, wie φ, ein Vierervektor ist.

F_0 ist also gleich der Divergenz des Vierervektorpotentials. Die Potentiale sind nicht vollständig bestimmt, da die Feldstärken unverändert bleiben, wenn wir von φ_i zu

$$\varphi_i' = \varphi_i + \frac{\partial}{\partial x^i}\mu(x_1\, x_2\, x_3\, x_4) \qquad \text{(Eichung)}^* \qquad (2)$$

* Vgl. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, § 19, S. 87.

übergehen. Bei der „Umeichung" (2) bleiben die Feldstärken f_{ik} und die Größen F_i unverändert. F_0 dagegen geht in

$$F_0' = F_0 + \Box\,\mu$$

über. Fordern wir, daß bei der „Umeichung" auch F_0 im ganzen Raume und für alle Zeiten unverändert bleibt, so folgt:

$$\Box\,\mu = 0, \quad \mu = \text{Const.}$$

Nach dem Bisherigen erscheint der Zustand des Lichtquants beschrieben durch die vier Größen:

$$F_1 F_2 F_3 F_0,$$

Die acht Maxwellschen Gleichungen für den leeren Raum lauten

$$\operatorname{div}(\mathfrak{H} + i\mathfrak{E}) = 0,$$

$$\operatorname{rot}(\mathfrak{H} + i\mathfrak{E}) - \frac{\partial(\mathfrak{H} + i\mathfrak{E})}{ic\,\partial t} = 0$$

oder ausgedrückt durch die F

$$** + \frac{\partial}{\partial x^1}F_1 + \frac{\partial}{\partial x^2}F_2 + \frac{\partial}{\partial x^3}F_3 = 0, \qquad (8_0)$$

$$\frac{\partial}{\partial x^0}F_1 - ** + \frac{\partial}{\partial x^3}F_3 - \frac{\partial}{\partial x^3}F_2 = 0, \qquad (8_1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x^0}F_2 - \frac{\partial}{\partial x^1}F_3 - ** + \frac{\partial}{\partial x^3}F_1 = 0, \qquad (8_2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x^0}F_3 + \frac{\partial}{\partial x^1}F_2 - \frac{\partial}{\partial x^2}F_1 - ** = 0. \qquad (8_3)$$

Wie man sieht, sind sie ein Spezialfall (nämlich für $F_0 = 0$) eines allgemeineren Gleichungssystems

$$\frac{\partial}{\partial x^0}F_0 + \frac{\partial}{\partial x^1}F_1 + \frac{\partial}{\partial x^2}F_2 + \frac{\partial}{\partial x^3}F_3 = 0, \qquad (4_0)$$

$$\frac{\partial}{\partial x^0}F_1 - \frac{\partial}{\partial x^1}F_0 + \frac{\partial}{\partial x^3}F_3 - \frac{\partial}{\partial x^3}F_2 = 0, \qquad (4_1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x^0}F_2 - \frac{\partial}{\partial x^1}F_3 - \frac{\partial}{\partial x^3}F_0 + \frac{\partial}{\partial x^3}F_1 = 0, \qquad (4_2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x^0}F_3 + \frac{\partial}{\partial x^1}F_2 - \frac{\partial}{\partial x^2}F_1 - \frac{\partial}{\partial x^3}F_0 = 0. \qquad (4_3)$$

Oder

$$\operatorname{Max} F = 0,$$

(4) ist aber mit dem Maxwellschen System nur dann indentisch, wenn

$$F_0 = 0$$

ist, d. h. die Lorentzsche Konvention gilt. Wir haben somit die Differentialgleichung für die Potentiale

$$\Box \varphi = 0$$

zerlegt in†

$$\mathrm{Max}^* \mathrm{Max}\, \varphi = 0$$

C. Lanczos hat das System (4) als die Cauchy-Riemannsche Bedingung im Quaternionenkalkül abgeleitet. Aus

$$\left(\frac{\partial}{\partial x^0} - i\frac{\partial}{\partial x^1} - j\frac{\partial}{\partial x^2} - k\frac{\partial}{\partial x^3}\right)(F_0 + iF_1 + jF_2 + kF_3) = 0$$

folgt (4) ganz analog, wie aus

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)(u + iv) = 0$$

die Cauchy-Riemannschen Gleichungen

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} = 0$$

folgen. C. Lanczos macht nun den Vorschlag, das System (4) als Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes zu betrachten und zieht daraus Folgen, die unseres Erachtens nicht den physikalischen Tatsachen entsprechen. Wir haben nämlich gar keinen Grund, im Rahmen einer klassischen Feldtheorie an der Gültigkeit des Maxwellschen Systems im leeren Raume zu zweifeln.

Die vierkomponentige Größe $(F_1 F_2 F_3 F_0)$ ist sicher kein Vektor. Sie transformiert sich bei einer Lorentztransformation wie die Ausdrücke:

$$F_0 \backsim x_0 y_0 + x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3 \text{ (invariant)}, \qquad (5_0)$$
$$F_1 \backsim x_2 y_3 - x_3 y_2 + x_0 y_1 - x_1 y_0, \qquad (5_1)$$
$$F_2 \backsim x_3 y_1 - x_1 y_3 + x_0 y_2 - x_2 y_0, \qquad (5_2)$$
$$F_3 \backsim x_1 y_2 - x_2 y_1 + x_0 y_3 - x_3 y_0, \qquad (5_3)$$

wenn x_i und y_i sich wie Vierervektoren transformieren.

Die Transformationsmatrix der F_i hat die Form:

$$\delta = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bullet & \bullet & \bullet \\ 0 & \bullet & \bullet & \bullet \\ 0 & \bullet & \bullet & \bullet \end{bmatrix}. \qquad (6)$$

Die δ-Matrix ist reduzibel und besteht aus der Einheit und einer komplexen dreireihigen Darstellung der Lorentzgruppe. Die Größen, die sich bei einer

† * bedeutet konjugiert komplex.

Lorentztransformation gemäß einer komplexen Darstellung der Lorentzgruppe transformieren, bezeichnet man nach einem Vorschlag von P. Ehrenfest* als Spinoren. Jede Darstellung hat die ihr entsprechende Art von Spinoren. Die Diracschen $(\psi_0 \psi_1 \psi_2 \psi_3)$ bilden auch einen Spinor, der einer *anderen* Darstellung der Lorentzgruppe entspricht:

$$\gamma = \begin{bmatrix} \bullet & \bullet & 0 & 0 \\ \bullet & \bullet & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bullet & \bullet \\ 0 & 0 & \bullet & \bullet \end{bmatrix}. \tag{7}$$

Die γ-Darstellung der Lorentzgruppe ist reduzibel und zerfällt in zweireihige Darstellungen. Sie wurden von van der Waerden eingehend untersucht. Die Spinoranalyse ist ein Mittel, um Invarianzeigenschaften der wellenmechanischen Gleichungen, dessen Größen „conjugate imaginary" sind, nachzuweisen. Die Maxwellschen Gleichungen gestatten aber eine Zerspaltung in reelle Bestandteile und Behandlung mit den Methoden der gewöhnlichen Tensoranalyse.

II. Um die Ähnlichkeit mit der Diracschen Theorie mehr zu betonen, schreiben wir die Maxwellschen Gleichungen (3) in der Form:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x^0} + \tilde{\mu}_1 \frac{\partial}{\partial x^1} + \tilde{\mu}_2 \frac{\partial}{\partial x^2} + \tilde{\mu}_3 \frac{\partial}{\partial x^3}\right) F = 0,$$

wo

$$F = \begin{pmatrix} 0 \\ F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mu}_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tilde{\mu}_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tilde{\mu}_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

oder

$$\left\{\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{c\,\partial t} + \mu_1 \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x^1} + \mu_2 \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x^2} + \mu_3 \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x^3}\right\} F = 0, \tag{8}$$

wo $\mu_i = i\tilde{\mu}_i$ hermitische Matrizen sind:

$$\mu_1 = \begin{bmatrix} 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{bmatrix}, \quad \mu_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mu_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Die Matrizen μ_1, μ_2, μ_3 genügen, wie man sich leicht überzeugt, denselben Vertauschungsrelationen wie die Diracschen α_i:

$$\mu_i \mu_k + \mu_k \mu_i = 0, \quad \mu_l^2 = 1, \quad \mu_1 \mu_2 = i\mu_3, \quad \mu_2 \mu_3 = i\mu_1, \quad \mu_3 \mu_1 = i\mu_2.$$

* B. L. van der Waerden, Spinoranalyse. Göttinger Nachr. 1929.

Daß sie aber ihnen *nicht äquivalent* sind, folgt daraus, daß es unmöglich ist, eine vierte zu finden, die mit ihnen antikommutiert, wie wir sofort zeigen werden.

Wir suchen zuerst die Bedingung, daß eine vierreihige Matrix β der Gleichung

$$\beta\mu_1 + \mu_1\beta = 0$$

genügt. Durch Vergleich der Komponenten folgt, daß sie die Form

$$\begin{bmatrix} \beta & \alpha & \delta & \gamma \\ \alpha & -\beta & -\gamma & \delta \\ \delta' & \gamma' & \beta' & \alpha' \\ -\gamma' & \delta' & \alpha' & -\beta' \end{bmatrix}$$

haben muß. Suchen wir weiter die Bedingung, daß β auch mit μ_3 antikommutiert, so finden wir, daß

$$\alpha' = \alpha, \quad \beta' = \beta, \quad \gamma' = -\gamma, \quad \delta' = -\delta$$

sein muß. Nun folgt aber, daß eine Matrix von der Form

$$\begin{bmatrix} \beta & \alpha & \delta & \gamma \\ \alpha & -\beta & -\gamma & \delta \\ -\delta & -\gamma & \beta & \alpha \\ \gamma & -\delta & \alpha & -\beta \end{bmatrix}$$

mit μ_2 *kommutiert*, wie eine leichte Rechnung zeigt. Wir haben den Satz bewiesen: Jede Matrix, die mit den zwei von den μ_i antikommutiert, mit der dritten notwendig kommutiert.

Wir sehen, daß die Vermutung, durch das Nullsetzen der Masse in der Diracschen Wellengleichung des Elektrons zu der Wellengleichung für das Lichtquant zu gelangen, sich nicht gerechtfertigt hat. Die Wellengleichung für das Lichtquant enthält ein anderes System von Matrizen μ_i, welches denselben Vertauschungsrelationen genügt, wie die α_i, doch andere Eigenschaften besitzt.

Die Matrizen $c\mu_i$ kann man durch Überlegungen, die V. Fock für die $c\alpha_i$ angestellt hat, physikalisch als Geschwindigkeitsoperatoren des Lichtquants deuten*. Ganz analog, wie beim Elektron, ist der Operator des Drehimpulses um die x^3-Achse

$$M_{12} = x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}$$

* V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929; G. Breit, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 553.

auch im Falle des Lichtquants mit der Energie

$$H = c\mu_1 \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x^1} + c\mu_2 \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x^2} + c\mu_3 \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x^3}$$

nicht vertauschbar. Dagegen ist, wie man sofort nachrechnet, der Operator

$$M_{12} + \tfrac{1}{2}\mu_1\mu_2$$

mit dem Energieoperator H vertauschbar. Es folgt daraus, daß auch das Lichtquant einen Drall besitzt. Und das muß es wohl auch sein, da das Atom beim Emittieren eines Lichtquants im allgemeinen seinen Drehimpuls ändert†.

III. Wir betrachten die beiden Ausdrücke:

$$\frac{\partial}{c\partial t}(F^+F) + \frac{\partial}{\partial x^1}(F^+\mu_1 F) + \frac{\partial}{\partial x^2}(F^+\mu_2 F) + \frac{\partial}{\partial x^3}(F^+\mu_3 F) = 0, \qquad (9)$$

$$\frac{\partial}{c\partial t}(\psi^+\psi) + \frac{\partial}{\partial x^1}(\psi^+\alpha_1\psi) + \frac{\partial}{\partial x^2}(\psi^+\alpha_2\psi) + \frac{\partial}{\partial x^3}(\psi^+\alpha_3\psi) = 0. \qquad (10)$$

$+$ bedeutet konjugiert und transponiert. (10) ist bekanntlich in der Diracschen Theorie der Ausdruck für die Divergenzfreiheit des Viererstroms und

$$s_0 = \psi^+\psi, \quad s_1 = \psi^+\alpha_1\psi, \quad s_2 = \psi^+\alpha_2\psi, \quad s_3 = \psi^+\alpha_3\psi$$

ein Vektor — der Viererstrom.

Gehen wir zum gestrichenen Koordinatensystem über, so transformiert sich ψ gemäß der γ-Darstellung in $\bar{\psi} = \gamma\psi$, $\bar{\psi}^+ = \psi^+\gamma^*$:

$$\bar{s}_i = \sum_k l_{ik} s_k, \qquad (l_{ik}) \text{ — Lorentzmatrix},$$
$$\bar{\psi}^+\alpha_i\bar{\psi} = \psi^+(\gamma^*\alpha_i\gamma)\psi = \sum_k l_{ik}\psi^+\alpha_k\psi,$$

und wir erhalten†† die Bestimmungsgleichung für γ:

$$\bar{\alpha}_i = \gamma^*\alpha_i\gamma = \sum_k l_{ik}\alpha_k. \qquad (11)$$

α_i ist ein Matrizenvektor.

Da der F-Spinor ganz anderen Gesetzen gehorcht, als der ψ-Spinor, so werden wir uns gar nicht wundern, daß

$$8\pi T_{00} = F^+F, \quad \frac{8\pi}{c}T_{01} = F^+\mu_1 F, \quad \frac{8\pi}{c}T_{02} = F^+\mu_2 F, \quad \frac{8\pi}{c}T_{03} = F^+\mu_3 F \qquad (12)$$

---

† Diese Bemerkung verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von E. Schrödinger.

†† P. A. M. Dirac, l. c. § 75, S. 246.

kein Vektor, sondern die nullte Spalte des symmetrischen Tensors ist, wie wir leicht nachrechnen.

$$F^+F = \mathfrak{H}^2+\mathfrak{E}^2 = 8\pi T_{00}, \qquad T_{00} \text{ — (Energie)},$$

$$\left.\begin{aligned} F^+\mu_1 F &= 2[\mathfrak{H}\mathfrak{E}]_1 = \frac{8\pi}{c}T_{01}\\ F^+\mu_2 F &= 2[\mathfrak{H}\mathfrak{E}]_2 = \frac{8\pi}{c}T_{02}\\ F^+\mu_3 F &= 2[\mathfrak{H}\mathfrak{E}]_3 = \frac{8\pi}{c}T_{03} \end{aligned}\right\} (T_{01}\,T_{02}\,T_{03}) \text{ (Poyntingscher Vektor).}$$

Wir bestätigen dadurch, daß (9) den Erhaltungssatz der Energie des elektromagnetischen Feldes ausdrückt. Wir können aber auch die anderen drei Spalten des Maxwellschen Energie-Impuls-Tensors durch die Zustandsgröße F ausdrücken. Zu diesem Zwecke schreiben wir (12) in der Form

$$F^+\lambda_0\mu_0 F, \quad F^+\lambda_0\mu_1 F, \quad F^+\lambda_0\mu_2 F, \quad F^+\lambda_0\mu_3 F,$$

wo λ_0 und μ_0 die vierreihigen Einheitsmatrizen sind. Wir müssen nun solche drei Matrizen λ_1, λ_2, λ_3 finden, daß die Komponenten des Energie-Impuls-Tensors in der Form:

$$8\pi T_{ik} = F^+\lambda_i\mu_k F \tag{13}$$

erscheinen. Aus der Symmetrie von (13) folgt, daß das Matrizensystem λ_i mit dem Matrizensystem μ_i kommutieren muß. Aus

$$\begin{aligned} 8\pi T_{11} &= (H_1^2 - H_2^2 - H_3^2) + (E_1^2 - E_2^2 - E_3^2),\\ 8\pi T_{22} &= (H_2^2 - H_1^2 - H_3^2) + (E_2^2 - E_1^2 - E_3^2),\\ 8\pi T_{33} &= (H_3^2 - H_1^2 - H_2^2) + (E_3^2 - E_1^2 - E_2^2) \end{aligned}$$

entnehmen wir, daß $\varrho_1 = \mu_1\lambda_1$, $\varrho_2 = \mu_2\lambda_2$, $\varrho_3 = \mu_3\lambda_3$ von der Form:

$$\varrho_1 = \begin{bmatrix} 1&0&0&0\\ 0&1&0&0\\ 0&0&-1&0\\ 0&0&0&-1 \end{bmatrix}, \quad \varrho_2 = \begin{bmatrix} 1&0&0&0\\ 0&-1&0&0\\ 0&0&1&0\\ 0&0&0&-1 \end{bmatrix}, \quad \varrho_3 = \begin{bmatrix} 1&0&0&0\\ 0&-1&0&0\\ 0&0&-1&0\\ 0&0&0&1 \end{bmatrix}, \qquad \begin{aligned} \varrho_i^2 &= 1\\ [\varrho_i\varrho_k] &= 0 \end{aligned}$$

sind. Man überzeugt sich leicht, daß

$$\mu_i\varrho_k + \varrho_k\mu_i = 0 \qquad \text{für } k \neq i \qquad \text{und} \qquad [\varrho_i\mu_i] = 0.$$

Es ist also

$$\lambda_i = \mu_i\varrho_i = \varrho_i\mu_i.$$

Weiter folgt aus

$$\begin{aligned} \mu_i\mu_k &= -\mu_k\mu_i,\\ \mu_i\mu_k\varrho_k &= \mu_i\lambda_k = -\mu_k\mu_i\varrho_k = \mu_k\varrho_k\mu_i = \lambda_k\mu_i,\\ [\mu_i\lambda_k] &= 0. \end{aligned}$$

Die drei Matrizen

$$\lambda_1 = \begin{bmatrix} 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \end{bmatrix}, \quad \lambda_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \lambda_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

unterscheiden sich von den μ_i nur durch die Zeichen bei i und genügen denselben Vertauschungsregeln wie μ_i, wie aus

$$\mu_i \mu_k = -\mu_k \mu_i,$$

$$\varrho_i \varrho_k \mu_i \mu_k = -\varrho_i \varrho_k \mu_k \mu_i = -(\varrho_i \mu_i)(\varrho_k \mu_k) = (\varrho_k \mu_k)(\varrho_i \mu_i) = -\lambda_i \lambda_k = \lambda_k \lambda_i$$

folgt.

Aus der Tatsache, daß $F^+ \lambda_i \mu_k F$ ein Tensor ist, folgt die Bestimmungsgleichung für δ:

$$\delta^* \lambda_i \mu_k \delta = \sum_{p,q} l_{ip} l_{kq} \lambda_p \mu_q,$$

die der Gleichung (11) für γ ganz analog ist.

Die Matrizen $\lambda_i \mu_k$ bilden einen symmetrischen Matrizentensor, der dem Matrizenvektor α_i analog ist.

Göttingen, Institut für theoretische Physik, August 1930.

Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. III*.

Von **H. Mark** und **G. v. Susich** in Ludwigshafen a. Rh.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1930.)

Mit einem doppelten Spektrometer wurde festgestellt, daß die Davis-Purks-schen Feinstrukturlinien in der *K*-Serie von Molybdän nicht auftreten.

Die ersten mit einem doppelten Spektrometer ausgeführten Messungen* über die natürliche Breite von Röntgenlinien ergaben für einige Linien des *K*- und *L*-Spektrums Werte, die 5- bis 15mal größer waren, als man nach der klassischen Theorie (Strahlungsdämpfung) erwarten konnte. D. Coster** hat darauf hingewiesen, daß man die Ursache dieser Erscheinung außer in trivialen Gründen im Atominnern zu suchen hat. B. Davis*** und seine Mitarbeiter haben inzwischen bei mehreren Linien eine Feinstruktur gefunden, die wohl am deutlichsten bei der *K*-Serie von Molybdän auftritt. Die Vermutung lag nahe, daß wir diese Feinstruktur übersehen haben und unsere Werte nur aus diesem Grunde zu hoch waren.

B. Davis und H. Purks**** haben z. B. bei Messungen mit Kalkspaten, und zwar sowohl in II. wie auch in III. Ordnung auf der weichen Seite der Mo $K\alpha_1$-Linie eine Feinstrukturkomponente Mo $K\alpha_1'$ beobachtet. Die erste Messung (II. Ordnung) ergab für Mo $K\alpha_1'$ eine Entfernung von 0,085 X-E. und eine Intensität von etwa 40% der Mo $K\alpha_1$-Linie, während die zweite Messung (III. Ordnung) zu einer Entfernung von 0,088 X-E. und zu einer Intensität von etwa 70% führte. Die natürliche Breite† der zwei Linien Mo $K\alpha_1$ und Mo $K\alpha_1'$ wurde zu 0,050 bzw. 0,044 X-E. und 0,035 bzw. 0,022 X-E. berechnet. Ebenso wurden Feinstrukturlinien bei Mo $K\alpha_2$ und Mo $K\beta_1\beta_3$ gefunden, ferner bei einer ganzen Anzahl von *K*-Linien anderer Elemente.

---

* W. Ehrenberg, H. Mark, ZS. f. Phys. **42**, 807, 1927; W. Ehrenberg, G. v. Susich, ebenda **42**, 823, 1927.

** D. Coster, ebenda **42**, 797, 1927.

*** B. Davis, H. Purks, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 172, 1928; H. Purks, Phys. Rev. (2) **31**, 931, 1928; B. Davis, H. Purks, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 172, 1928; B. Davis, D. P. Mitchell, Phys. Rev. (2) **32**, 331, 1928; D. P. Mitchell, ebenda (2) **33**, 871, 1929; B. Davis, ebenda (2) **32**, 33, 1928; B. Davis, H. Purks, ebenda (2) **34**, 1, 1929.

**** B. Davis, H. Purks, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 172, 1928.

† Wir geben für Mosaikfehler und Linienbreite stets den Wert zwischen Maximum und der Stelle an, wo die Intensität auf die Hälfte gesunken ist. B. Davis gibt dagegen den doppelten Betrag für Mosaikfehler und Linienbreite an.

Diese Messungen sind bei hohem Auflösungsvermögen (Kalkspat in II. und III. Ordnung!) und mit hervorragend guten Spektrometerkristallen ausgeführt worden. Um festzustellen, ob die früher erhaltenen Ergebnisse aufrechterhalten werden können bzw. ob wir sie im Sinne der Feinstrukturlinien ändern müssen, haben wir die Messungen der K-Linien des Molybdäns mit einer verbesserten Apparatur und mit den besten Kristallen, die wir erhalten konnten, wiederholt.

1. Meßapparatur. Als Meßapparatur diente ein doppeltes Spektrometer, und zwar im wesentlichen in derselben Form, wie es in der I. Mitteilung beschrieben ist. Wir haben lediglich alle Verbesserungen angebracht, die zur Erhöhung der Meßgenauigkeit und zur Vermeidung von Intensitätsverlusten zweckmäßig sind. So wurden z. B. die zwei Achsen der Kristalle miteinander gekoppelt und ein für allemal justiert (d. h. genau senkrecht und damit einander parallel gestellt). Wir erreichten dadurch, daß die verschiedenen Linien eines Elements, ferner der Mosaikfehler der Kristalle und die natürliche Breite gleich hintereinander gemessen werden konnten, ohne daß die zeitraubende Justierung der Achsen bzw. der Kristalle stets von neuem ausgeführt werden mußte. Die 900 mm lange und mit Argon gefüllte Ionisationskammer war bei dieser Apparatur vom Spektrometer getrennt; die Achse, um welche sie schwenkbar war, konnte unter die erste und auch unter die zweite Kristallachse gefahren werden. Damit war nicht nur die Möglichkeit gegeben, die Apparatur sowohl als einfaches wie auch als doppeltes Spektrometer zu verwenden, sondern es war auch der Vorteil erreicht, daß die Präzisionsachse (zweite Kristallachse) von der Ionisationskammer nicht belastet wurde. Die geringfügigen Dejustierungen, welche beim Verstellen der Ionisationskammer auch bei gut gelagerten Kristallachsen nur schwer zu vermeiden sind, wurden damit völlig beseitigt. Die Einstellung der Kristalle auf den jeweiligen Reflexionswinkel geschah durch die Teilkreise der Kristallachsen, die genaue Winkelablesung erfolgte auch jetzt durch einen freischwebenden, gegen Erschütterungen abgedämpften, 1000 mm langen Aluminiumarm, welcher mit der zweiten Kristallachse starr verbunden war und am Ende ein Objektivmikrometer trug. Durch ein Mikroskop konnte man hier 10 μ, entsprechend 2,08″, direkt ablesen und 1 μ, entsprechend etwa 0,2″, noch abschätzen. Eine genauere Winkelablesung war wegen der ständigen Erschütterungen des Versuchsraumes, die am freischwebenden Ende des Armes trotz der sehr stabilen Aufstellung der Apparatur und der guten Abdämpfung des Armes Verschiebungen der Skale um etwa 1 μ verursachten, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zu treffen, nicht mehr möglich, sie war aber

für die Ausführung dieser Arbeit auch nicht notwendig, da die von B. Davis und Mitarbeitern beobachteten Feinstrukturlinien stets innerhalb mehreren Sekunden (vgl. weiter unten) auftraten. Die Fig. 1 (etwa $^1/_{30}$ der natürlichen Größe) zeigt die gesamte Meßapparatur — das Spektrometer, die Ionisationskammer mit dem Elektrometer, den Schalttisch für die Hochspannungsanlage und das Justierungsfernrohr. In der Fig. 2 (etwa $^1/_6$ der natürlichen Größe) sind die wichtigsten Teile des Spektrometers — die zwei Achsen mit den aufmontierten Kristallen, der Teilkreis, der Arm und der Antrieb der

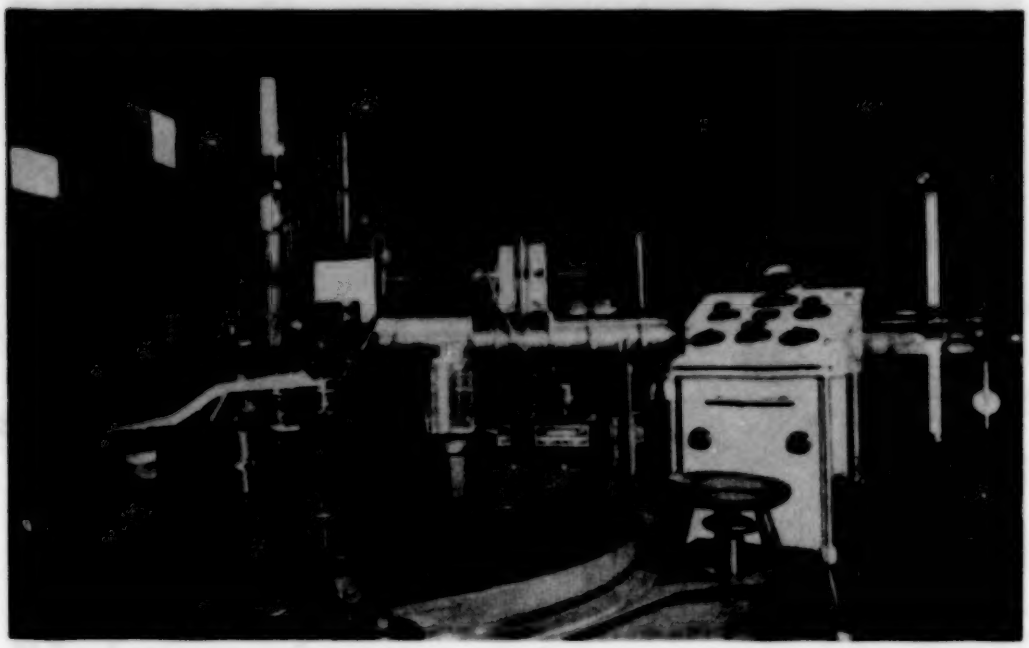


Fig. 1.

zweiten Achse —, ferner die vordere Öffnung der Ionisationskammer zu sehen. Die Röntgenröhre befand sich hinter einer Bleiwand, die Hochspannungsanlage (Stabilivolt *V* der Firma Siemens-Reiniger-Veifa, Berlin) war außerhalb des Meßraumes aufgestellt. Wir haben zunächst abgeschmolzene Phönixröhren verwendet, die bei nicht allzu starker Belastung (bei etwa 60 kV und 10 mA) konstante Strahlung liefern und für sämtliche quantitativen Messungen sehr geeignet sind. Da wir aber bei hohem Auflösungsvermögen auch schwächere Linien vermessen wollten, sind wir zu einer offenen und stärker belastbaren Philips-Seemannröhre übergegangen. Diese lieferte (Mo-Antikathode, Brennfleck etwa 8 mm Durchmesser) bei Belastungen bis 70 kV und 20 mA eine praktisch konstant bleibende Strahlung.

2. Spektrometerkristalle. Ebenso wichtig wie eine genaue Meßapparatur und eine geeignete Strahlungsquelle war bei diesen Messungen die richtige Auswahl der Spektrometerkristalle. B. Davis* hat bereits darauf hingewiesen, daß die Feinstrukturlinien nur mit solchen Kristallen gemessen werden können, deren „Toleranz" kleiner ist als der Wellenlängenunterschied und die Linienbreite der einzelnen Komponenten. Wir werden anstatt der „Toleranz" stets die experimentell direkt bestimmbare Halbwertsbreite (H_1-Wert) der Reflexionskurven in der Parallelstellung angeben,

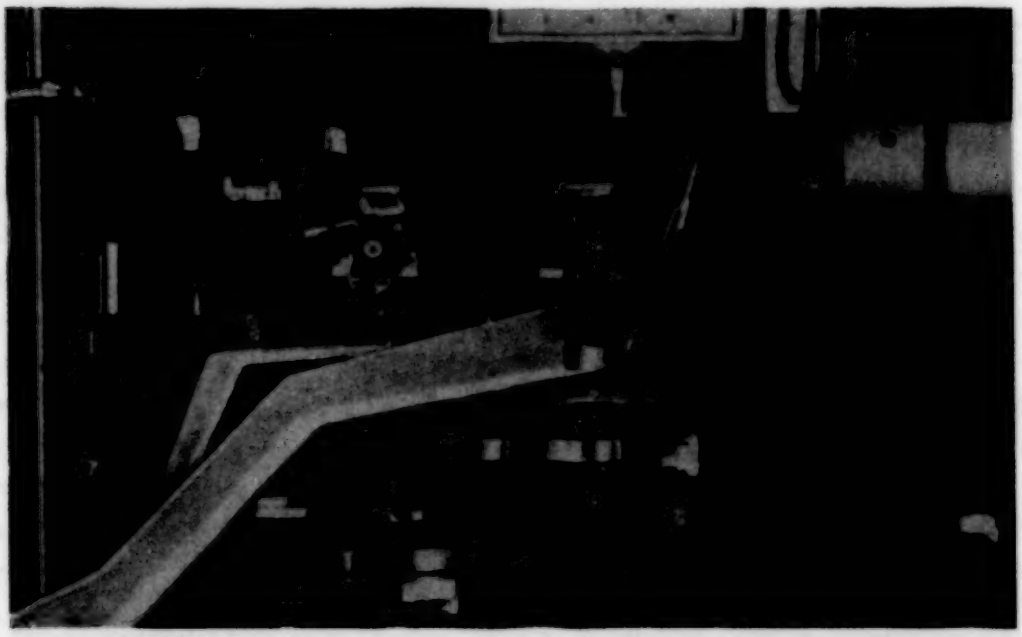


Fig. 2.

die „Toleranz" eines Kristalls nach B. Davis entspricht dann $2\,H_1/\sqrt{2}$. In dem H_1-Wert kommt zwar außer dem Mosaikfehler noch der dynamische Fehler der Kristalle zur Geltung, wir fassen aber der Einfachheit halber beide zusammen. Die Mosaikfehler der bisher vermessenen Kristalle sind in der Fig. 3 zusammengestellt. Auf der oberen Hälfte sind als Abszissen die Reflexionswinkel von verschiedenen Kristallen für Mo $K\alpha_1$ in Graden und als Ordinaten die Mosaikfehler in Sekunden aufgetragen. Die untere Hälfte der Figur veranschaulicht die Dispersion der einzelnen Kristalle. Als Ordinaten sind hier die $d\lambda/d\vartheta = d \cdot \cos\vartheta/206265$-Werte in X-E. eingezeichnet; $d\lambda/d\vartheta$ gibt an, wieviel X-E. die Drehung des zweiten

* B. Davis, Phys. Rev. (2) **35**, 209, 1930; B. Davis, H. Purks, ebenda (2) **34**, 182, 1929.

Kristalls um eine Sekunde entspricht. Wir sehen aus dieser Figur, daß es zweckmäßig ist, in höheren Ordnungen zu messen, da hier die Dispersion größer und der H_1-Wert der Kristalle kleiner wird.

Die von Davis und Purks* im Jahre 1929 vermessenen Kalkspate haben den sehr geringen Mosaikfehler von 2,3″ in der I. Ordnung und 0,6″ in der II. Ordnung (vgl. Fig. 3 und 4). Sämtliche Kalkspate, die wir vermessen haben, hatten einen viel größeren Mosaikfehler, es zeigte sich ferner, daß Kalkspate gegen äußere Einflüsse thermischer, chemischer und mechanischer Art sehr empfindlich und deswegen für unsere Zwecke nicht be-

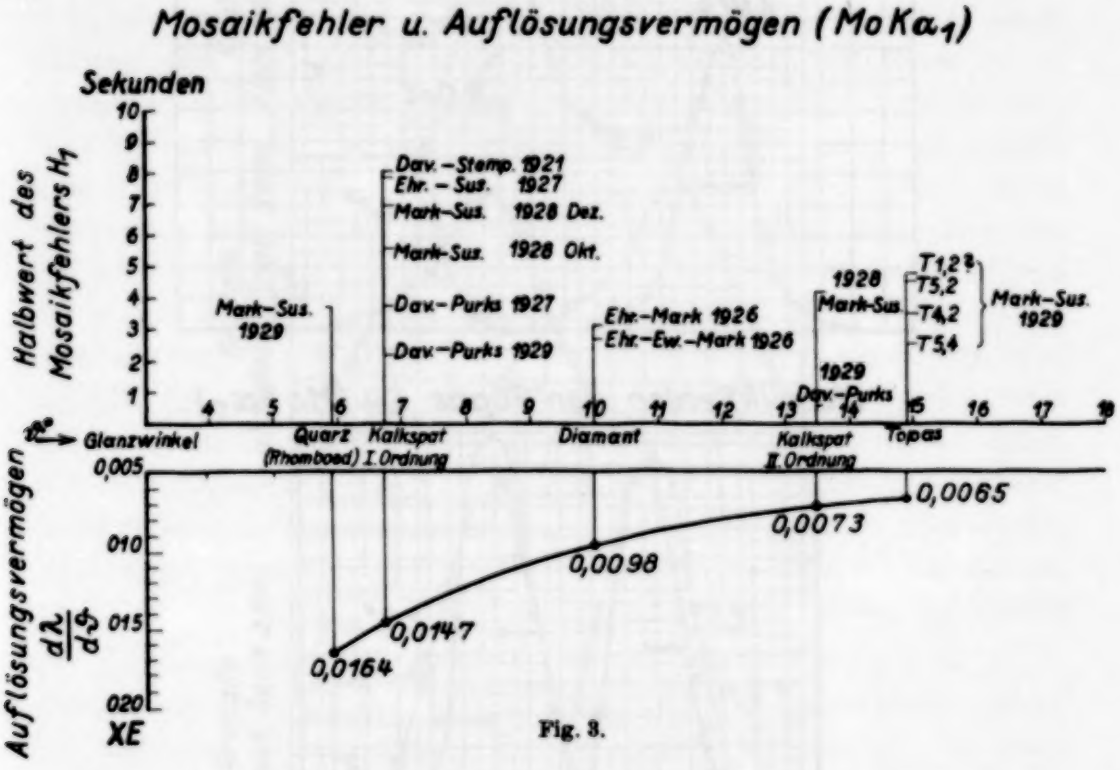


Fig. 3.

sonders geeignet waren. Besser als Kalkspat erschien uns Topas, da Topaskristalle gegen äußere Einflüsse sehr widerstandsfähig sind. Sie haben ein großes Auflösungsvermögen, ihr Mosaikfehler ist kleiner als der Fehler der für uns erreichbaren Kalkspate, auch kann man von diesem Material ebenso große Stücke mit optisch gut reflektierenden Spaltflächen bekommen wie vom Kalkspat**. Wir haben bei den Topasen*** stets die VI. Ordnung

* B. Davis, H. Purks, Phys. Rev. (2) **34**, 182, 1929.

** Die besten Topase haben wir von Dr. Steeg und Reuter, Bad Homburg, bezogen; es waren sehr gut spaltbare Stücke aus Kalifornia.

*** J. Leonhardt, ZS. f. Krist. **59**, 816, 1923/24; N. A. Alston, J. West, ebenda **69**, 149, 1929.

der Basis (Spaltfläche) eingestellt, da die (006) Interferenz von Topas ziemlich intensiv ist und eine genügend große Dispersion besitzt. Aus der unteren Hälfte der Fig. 3 sehen wir, daß für (006) von Topas die Drehung des zweiten Kristalls um eine Sekunde einem Wellenlängenunterschied von 0,0065 X-E. entspricht. Da man an unserem Spektrometer noch 0,2" beobachten kann, könnten wir damit prinzipiell bei Verwendung von idealen

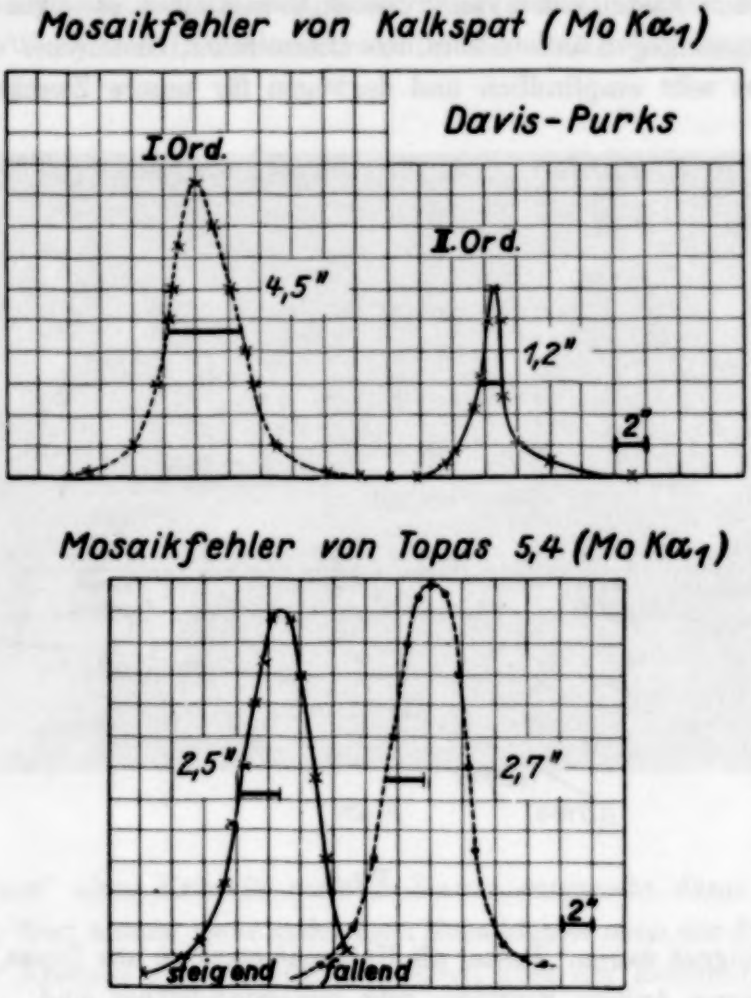


Fig. 4.

Topasen Wellenlängenunterschiede bis etwa 0,001 X-E. messen. Unsere besten Topase (*T* 5,4) hatten allerdings einen Mosaikfehler von 2,6", dieser Wert ist keineswegs so gut wie der Wert der B. Davisschen Kalkspate, aber für den vorliegenden Zweck immerhin vollkommen ausreichend, da man damit Wellenlängenunterschiede von 0,017 X-E. aufwärts messen kann.

In der Fig. 4 sind im selben Maßstabe die von B. Davis und H. Purks in I. und II. Ordnung vermessenen Mosaikfehlerkurven ihrer hervorragend

guten Kalkspate und die von uns in der VI. Ordnung vermessenen Fehlerkurven der Topase T 5,4 dargestellt. Wir möchten bemerken, daß wir — um über die Reproduzierbarkeit der Messungen stets im klaren zu sein — sämtliche Messungen mindestens zweimal, im Sinne von steigenden und im Sinne von fallenden Reflexionswinkeln ausgeführt haben.

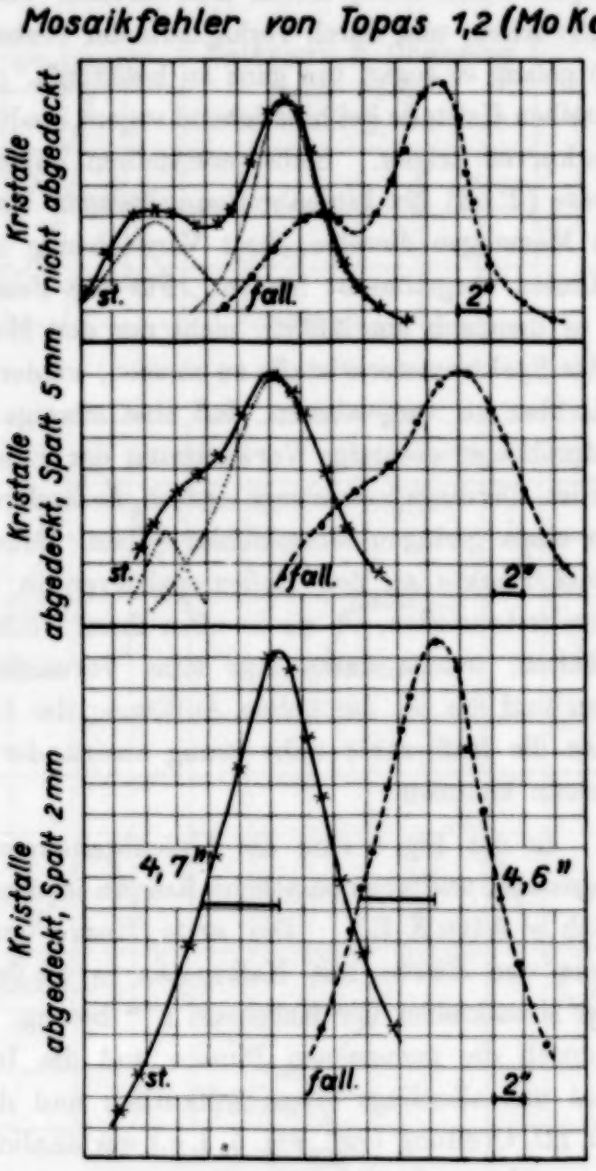


Fig. 5.

Bei der Auswahl von verschiedenen Topasen haben wir auch zwei Stücke (T 1,2) gefunden, deren Reflexionskurven etwas Instruktives zeigten. Die Spaltflächen dieser Kristalle waren optisch kaum zu beanstanden, aber der Intensitätsverlauf der zweimal reflektierten Strahlung

in der Parallelstellung (vgl. Fig. 5) entsprach nicht einer Fehlerkurve, sondern einer Überlagerung von zwei Fehlerkurven. Der eine Topas bestand demnach in Wirklichkeit aus einer Verwachsung von zwei Kristallen, welche miteinander den sehr kleinen Winkel von etwa 8″ bilden. Deckte man die nicht ganz einwandfreien Stellen der Spaltflächen mit Blei ab, so konnte man (Spalt 5 mm hoch) diesen unerwarteten Verlauf der Reflexionskurve abschwächen, und durch Verkleinern der bestrahlten Fläche (Spalt 2 mm hoch) gelang es sogar, ihn ganz zu beseitigen. Man sieht an der Fig. 5, daß dieselben Kristalle bei hinreichend engem Spalt den üblichen Verlauf der Fehlerkurven zeigen. Selbstverständlich haben wir keinen dieser beiden Topase (*T* 1,2) für Linienbreitenmessungen verwendet, weil sie bei sämtlichen Messungen dieselbe, ihrer Verwachsung entsprechende Aufspaltung der Linien vorgetäuscht hätten. Für die Feinstruktur der Röntgenlinien ist es demnach unerläßlich, nicht nur den Mosaikfehler — die H_1-Werte — der Spektrometerkristalle zu messen, sondern es ist auch notwendig, sich darüber zu vergewissern, daß eine etwaige Aufspaltung der Linien nicht durch eine derartige Verwachsung der Kristalle hervorgerufen wird. Das ist allerdings keineswegs einfach, besonders dann nicht, wenn die Kristalle einen geringen Mosaikfehler haben. Man kann dann nicht genügend viel Punkte an den Reflexionskurven in der Parallelstellung messen, um festzustellen, ob sie in allen ihren Teilen keine Diskontinuitäten enthalten, welche durch eine feine Verwachsung hervorgerufen sein können und die bei der hohen Auflösung der Linienbreitenmessungen, wo man die Meßpunkte nahe genug aneinander legen kann, störend zum Vorschein kommen.

3. Messungen. In der Fig. 6 sind die Linienbreitenmessungen von Mo $K\alpha_1$ zusammengestellt, und zwar sämtliche Kurven in demselben Maßstabe (ein Teilstrich = 0,100 X-E.). Die erste Kurve entspricht der Messung von Davis und Purks mit Kalkspaten in II. Ordnung (vgl. Fig. 3, l. c.), wo der Mosaikfehler der Kalkspate 1″* betrug. Das Durchlegen der Kurve durch die gemessenen Punkte und die Interpretation der Kurve erscheint uns allerdings etwas willkürlich und dadurch, daß bei der Messung in III. Ordnung (vgl. Fig. 5, l. c.) ein ähnlicher Kurvenverlauf beobachtet wurde, noch nicht berechtigt. Immerhin sieht man an dieser Kurve (sie wurde von uns für unseren Maßstab umgezeichnet), daß sowohl Aufspaltung (0,085 X-E. — 12″) wie die doppelten Halbwertsbreiten (0,10 X-E. — 15″ bzw. 0,07 X-E. — 10″) der Linien das über-

* B. Davis, Phys. Rev. (2) **35**, 209, 1930.

treffen, was wir mit unserer Meßapparatur und unseren Kristallen messen können. Die zwei nächsten Kurven haben wir mit Kalkspaten in II. Ordnung gemessen; der Mosaikfehler der Kalkspate betrug 4,1″. Wir sehen, daß diese Kurven entsprechend dem größeren Mosaikfehler unserer Kalkspate breiter sind als die erste Kurve, aber an den bezeichneten

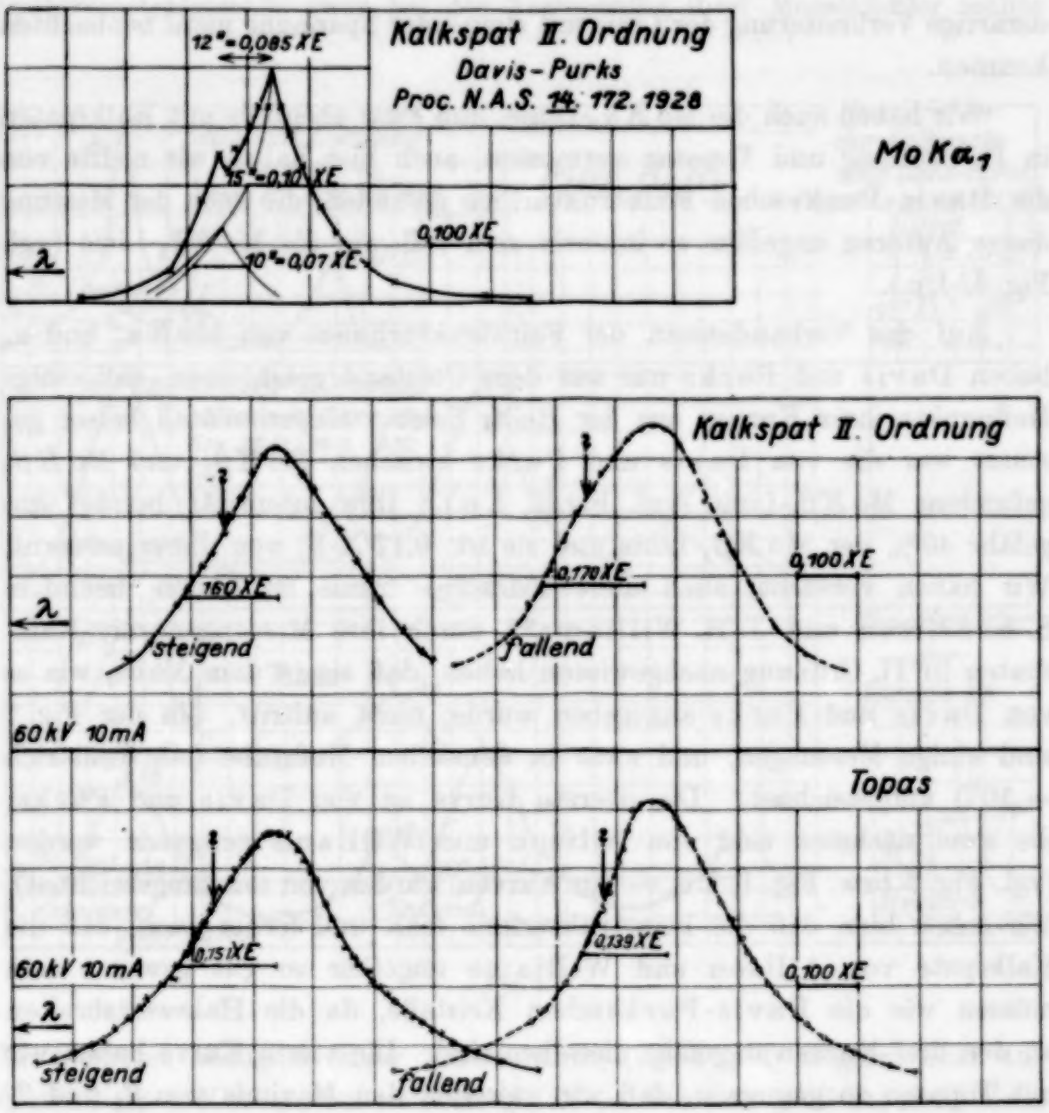


Fig. 6.

Stellen, wo die Davis-Purkssche Feinstrukturlinie auftreten sollte, nicht die geringsten Diskontinuitäten zeigen. Die zwei letzten Kurven haben wir mit Topasen, deren Mosaikfehler nur 2,6″ betrug, so gemessen, daß wir unsere Meßpunkte enger aneinandergelegt haben, als das bei der Davis-Purksschen Kurve der Fall war. Auch hier fanden wir nicht die

Mo $K\alpha_1'$-Linie, welche, wenn sie vorhanden wäre, uns diesmal sicher nicht hätte entgehen können.

Davis und Purks geben an, daß die Mo $K\alpha_1$-Linie bei niedriger Spannung (22 kV) schmal ist, mit steigender Spannung breiter wird und bei 35 kV ihre konstante Breite erreicht. Nach H. Purks* soll diese Verbreiterung etwa 35% betragen. Wir möchten bemerken, daß wir eine derartige Verbreiterung der Linie mit steigender Spannung nicht beobachten konnten.

Wir haben auch die Mo $K\alpha_2$-Linie, und zwar ebenfalls mit Kalkspaten in II. Ordnung und Topasen vermessen, auch hier haben wir nichts von der Davis-Purksschen Feinstrukturlinie gefunden, die nach der Messung dieser Autoren ungefähr so intensiv sein soll wie die Mo $K\alpha_2$-Linie (vgl. Fig. 4, l. c.).

Auf das Vorhandensein der Feinstrukturlinien von Mo $K\alpha_1$ und α_2 haben Davis und Purks nur aus dem Umstand geschlossen, daß einige Meßpunkte ihrer Kurven aus der Reihe fielen. Experimentell besser gestützt war die von Davis und Purks zwischen Mo $K\beta_1$ und Mo $K\beta_3$ gefundene Mo $K\beta_1'$-Linie (vgl. Fig. 2, l. c.). Ihre Intensität beträgt ungefähr 40% der Mo $K\beta_1$-Linie und sie ist 0,17 X-E. von dieser entfernt. Wir haben versucht, auch diese Feinstrukturlinie zu finden, nachdem S. K. Allison und J. H. Williams** durch ihre Messungen mit Kalkspaten in II. Ordnung nachgewiesen haben, daß sie in dem Maße, wie es von Davis und Purks angegeben wurde, nicht auftritt. In der Fig. 7 sind einige Messungen, und zwar in demselben Maßstabe (ein Teilstrich = 10″) aufgezeichnet. Die oberste Kurve ist von Davis und Purks, die zwei nächsten sind von Allison und Williams gemessen worden (vgl. Fig. 2 bzw. Fig. 1, l. c. — die Kurven wurden von uns umgezeichnet). Wir sehen hier, daß die Feinstrukturlinie fehlt und ferner auch, daß die Kalkspate von Allison und Williams ungefähr so gut gewesen sein müssen wie die Davis-Purksschen Kristalle, da die Halbwertsbreiten an den drei Kurven ungefähr dieselben sind. Die vierte Kurve haben wir mit Topasen so gemessen, daß wir zwischen den Maximis von β_1 und β_3 soviel Meßpunkte (13) gelegt haben wie die anderen Autoren (14, 11, 14). Wir sehen, daß die Mo $K\beta_1'$-Linie fehlt, wir bemerken aber zunächst auch keine reellen Diskontinuitäten. Die zwei letzten Kurven haben wir dann wieder mit Topasen gemessen, aber so, daß wir zwischen den zwei Maximis

* H. Purks, Phys. Rev. (2) **31**, 931, 1928.
** S. K. Allison u. J. H. Williams, Phys. Rev. (2) **35**, 149, 1476, 1930.

etwa viermal so viele Meßpunkte (53 und 51) gelegt haben, wie die anderen Autoren. Bei diesen Kurven treten kleine Diskontinuitäten auf, die, wenn man dieselben Kristalle verwendet, durchaus reproduzierbar sind. Diese Diskontinuitäten entsprechen aber nicht Feinstrukturlinien, sondern sind vermutlich nur auf Kristallfehler zurückzuführen, da sie mit anderen Kristallen nicht mehr reproduziert werden konnten. Wir müssen betonen, daß unsere Spektrometerkristalle zwar bei der Vermessung ihrer Mosaikfehler nichts

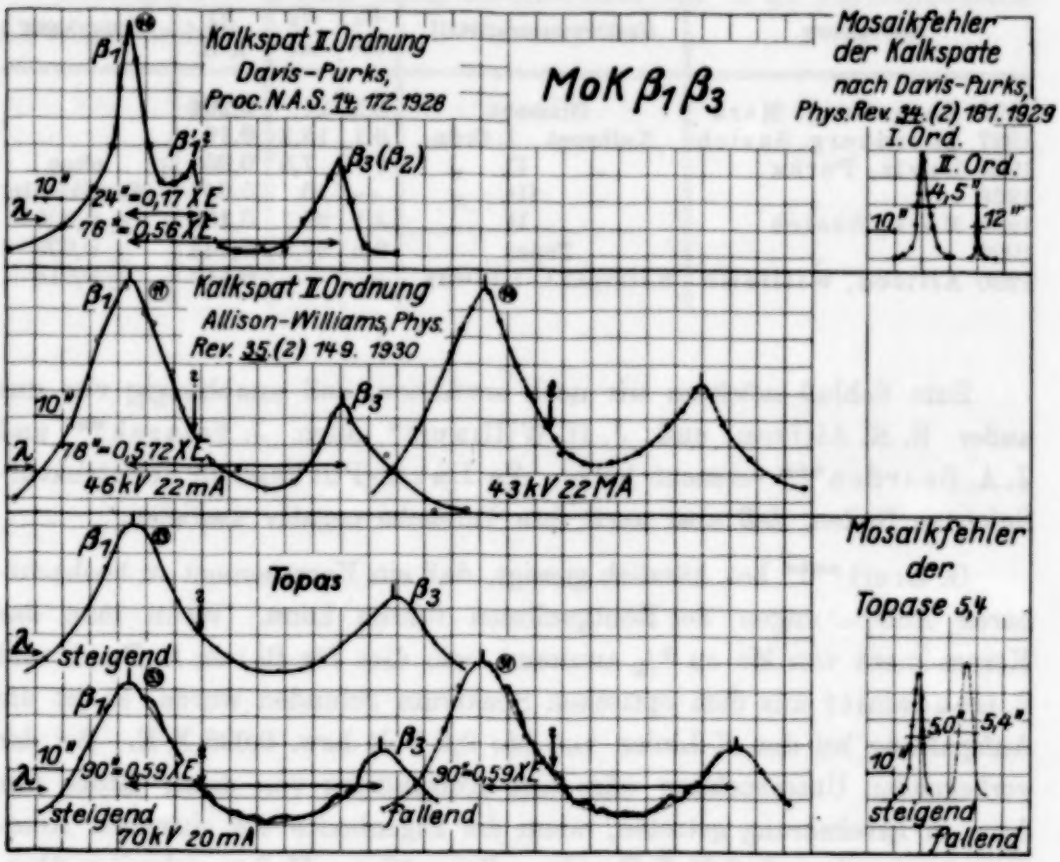


Fig. 7.

Verdächtiges bezüglich einer Verwachsung (vgl. Fig. 4) zeigten, aber aus diesen letzten Kurven, bei welchen die Dispersion sehr groß ist, sieht man, daß sie nicht vollkommen fehlerfrei waren und darum bei den Linienbreitenmessungen zu den kleinen Diskontinuitäten der Kurven geführt haben.

In der Tabelle 1 sind die Linienbreiten von Mo $K\alpha_1$ nach verschiedenen Messungen zusammengestellt. Wir sehen, daß die ersten Messungen im wesentlichen aufrechterhalten bleiben, da die von B. Davis und H. Purks

beobachteten „Feinstrukturlinien" nicht aufgefunden werden konnten. Nach dieser Tabelle sind die zuletzt mit Topasen in VI. Ordnung gemessenen Werte, die mit den Angaben von Allison und Williams gut übereinstimmen, allerdings etwas geringer als die Halbwertsbreiten der ersten Messungen, was auf die größere Genauigkeit der letzten Messungen zurückzuführen ist.

Tabelle 1. Natürliche Linienbreite von Mo $K\alpha_1$.

Beobachter	Spektrometerkristall	H_1 sec	H_2 sec	H_2 X-E.	Bemerkung
1927 Ehrenberg, Mark	Diamant	3,2	21	**0,204**	
1927 Ehrenberg, Susich	Kalkspat I. Ordn.	8,1	15,2	**0,19**	
1928 Davis, Purks	„ II. „	1	7,5	**0,05**	ohne
1928 „ „	„ III. „	—	10	**0,044**	Mosaikfehler
1929 Mark, Susich	„ II. „	4,1	22,7	**0,163**	± 0,006
1929 „ „	Topas	2,6	22,2	**0,144**	± 0,009
1930 Allison, Williams	Kalkspat I.–III.Ordn.	—	—	**0,147**	± 0,013

Zum Schluß möchten wir noch erwähnen, daß unabhängig von uns außer S. K. Allison und J. H. Williams* auch J. Valasek** und J. A. Bearden*** versucht haben, die Davis-Purksschen Feinstrukturlinien zu finden, daß aber auch ihre Versuche negativ ausfielen.

G. Breit**** hat kürzlich gezeigt, daß ein Kernmoment zu beobachtbaren Aufspaltungen der Röntgenlinien führen kann. Wenn man das Kernmoment von Mo zu $^9/_2$ annimmt, wie dies für Bi von E. Back und S. Goudsmit† aus dem optischen Spektrum gefunden wurde, so ist die Aufspaltung bei den K-Linien von Mo 0,9 Volt bzw. 0,036 X-E. Bei der vorliegenden Untersuchung wäre eine Aufspaltung von dieser Größe nur dann in Erscheinung getreten, wenn die Eigenbreite der einzelnen Komponenten weniger als 0,01 X-E. wäre. Bei größeren Halbwertsbreiten überlagern sich die beiden Komponenten so, daß eine deutliche Einsenkung zwischen den Maximis nicht mehr zum Vorschein kommt. Man ist also aus den vorliegenden Messungen nicht in der Lage, über die Breitschen Angaben etwas auszusagen.

---

* S. K. Allison u. J. H. Williams, Phys. Rev. (2) **35**, 149, 1476, 1930.
** J. Valasek, ebenda (2) **35**, 291, 1930.
*** J. A. Bearden, ebenda (2) **35**, 1427, 1930.
**** G. Breit, ebenda (2) **35**, 1447, 1930.
† E. Back u. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **47**, 174, 1928.

Nimmt man an, daß auch Mo ein Kernmoment von der Größenordnung $^9/_2$ besitzt, dann kommt man auf Grund der Breitschen Überlegung dazu, daß die gemessene Halbwertsbreite von Mo $K\alpha_1$ (vgl. Tabelle 1) die Linienbreite eines nicht mehr auflösbaren Dubletts ist, und die wahre Halbwertsbreite der einzelnen Komponenten würde dann 0,134 X-E. sein. Wir sind damit beschäftigt, durch Steigerung des Auflösungsvermögens eine Trennung der beiden Komponenten bei anderen Röntgenlinien zu erreichen.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Über den Ramaneffekt bei kristallisierten und gelösten Sulfaten und Carbonaten.

Von **Nikolaus Embirikos** in Saloniki (Griechenland), zurzeit in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1930.)

Es werden Meßergebnisse über die inaktive Frequenz des Anions im Molekül verschiedener Sulfat- und Carbonatsalze mitgeteilt und diskutiert.

Zur Untersuchung von Kristallen wurde meistens eine von Gerlach* angegebene Methode benutzt.

Eine Küvette *C* (Fig. 1), welche das zu untersuchende Salz in mehr oder weniger feinpulverisierter Form enthielt, wurde vor den Spektrographenspalt *S* gestellt und mittels einer vertikalen Quecksilberlampe *Hg* in Richtung des Kollimators durchstrahlt.

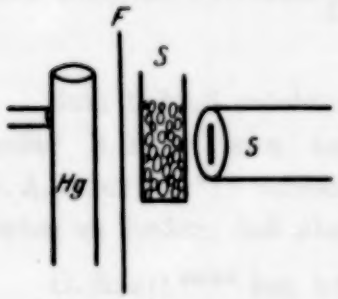


Fig. 1.
Versuchsanordnung für Kristallpulver.

Je nach der Lichtdurchlässigkeit des Präparats variierte dessen Schichtdicke von 5 bis 30 mm. In vielen Fällen schien es günstig zu sein, das Kristallpulver in einer Flüssigkeit von ungefähr gleichem Brechungsexponenten, z. B. Benzol, zu suspendieren und so größere Lichtdurchlässigkeit zu erzielen; das hat nur den Nachteil, daß dann das kontinuierliche Licht der Quecksilberlampe leichter hindurchgehen und störend wirken kann.

Zwischen Quecksilberlampe und Küvette war ein violettes Filter *F* eingeschaltet, welches das Licht oberhalb ungefähr 4400 Å absorbierte. Als Spektrograph diente ein Dreiprismenapparat der Firma Steinheil; Öffnungsverhältnis $f/6$, Dispersion bei $\lambda = 4200$ 16 Å/mm, bei $\lambda = 4500$ 23 Å/mm. Die Spaltbreite betrug meistens 20 μ, die Belichtungszeit 4 bis 8 Stunden.

Zur Anregung dienten die Linien Hg 4358,3 und 4046,5.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt; die Frequenzen sind in reziproken Zentimeter angegeben.

---

* W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930; vgl. auch P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 1, 1930.

Tabelle 1. Kristalle.

Stoff	Kristallwasser	Methode	$\Delta\nu_{4047}$	$\Delta\nu_{4358}$	$\Delta\nu$ im Mittel
Li_2SO_4	$1\,H_2O$	$+\,C_6H_6$	1004,2	1002,3	$1003{,}2 \pm 1{,}0$
K_2SO_4	—	—	990,7	993,5	$992{,}1 \pm 1{,}4$
$(NH_4)_2SO_4$	—	$+\,C_6H_6$	987,3	992,8	$990{,}0 \pm 2{,}8$
$MgSO_4$	$7\,H_2O$	—	989,0	984,6	$986{,}8 \pm 2{,}2$
$CaSO_4$	$2\,H_2O$	—	1013,4	1006,8	$1010{,}1 \pm 3{,}3$
$ZnSO_4$	$7\,H_2O$	$+\,C_6H_6$	990,1	993,8	$992{,}0 \pm 1{,}9$
$CdSO_4$	$3/8\,H_2O$	—	1004,2	1002,3	$1003{,}2 \pm 1{,}0$
$MnSO_4$	$5\,H_2O$	$+\,C_6H_6$	997,4	990,4	$993{,}9 \pm 3{,}5$
$CaCO_3$	—	—	1086,5	1088,7	$1087{,}6 \pm 1{,}1$

Von Gips wurde auch ein größeres Kristallstück untersucht, welches eine Frequenzverschiebung um 1011,3 lieferte, also den gleichen Wert wie das Gipspulver.

Unser Wert der inaktiven Sulfatfrequenz beim Gips $1010\,cm^{-1} = 9{,}89_5\,\mu$ stimmt mit dem von Schaefer und Matossi* zu $9{,}9\,\mu$ angegebenem recht befriedigend überein; Hollaender und Williams** finden einen etwas abweichenden Wert $\Delta\nu = 975\,cm^{-1}$.

Die CO_3-Frequenz in Kalkspat liefert die ultrarote Wellenlänge $9{,}19_4\,\mu$ in völliger Übereinstimmung mit Wood*** (9,19) und auch in guter Übereinstimmung mit der Messung von Schaefer, Matossi und Aderhold**** ($9{,}18\,\mu$).

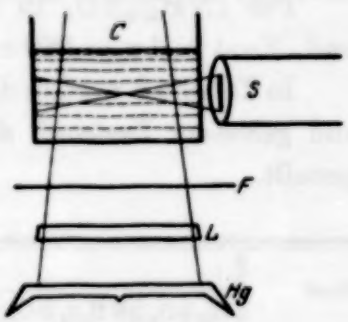


Fig. 2. Versuchsanordnung für Lösungen.

Zur Untersuchung der Lösungen diente ebenfalls ein Dreiprismenspektrograph der Firma Steinheil vom Öffnungsverhältnis $f/10$, und einer Dispersion bei $\lambda = 4200$ 11 Å/mm und bei $\lambda = 4500$ 15 Å/mm. Spaltbreite 20 μ. Die Anordnung zeigt Fig. 2.

Die Lösung ist in der Küvette C enthalten und wird von unten durch das Licht der horizontalen Quecksilberlampe Hg mittels eines Zylinderkondensors L durchstrahlt. F ist ein Filter, welches kein Licht oberhalb 4400 Å durchläßt.

Anvisiert wird senkrecht zur Durchstrahlungsrichtung und zwar eine Schichtdicke von 7 cm. Die Expositionszeit betrug meistens 24 Stunden.

* Cl. Schaefer u. F. Matossi, Der Ramaneffekt. Berlin 1930.
** A. Hollaender u. J. W. Williams, Phys. Rev. **34**, 994, 1929.
*** R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.
**** Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, Phys. ZS. **30**, 581, 1929.

Sowohl für die Aufnahmen der Kristalle wie für die Aufnahmen der Lösungen wurden die orthochromatischen „Braunsiegel"-Platten der Firma Perutz benutzt und dann mit einem Zeissschen Komparator ausgemessen.

Die Meßergebnisse für die Lösungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Lösungen.

Stoff	Konzentration	$\Delta\nu_{4047}$	$\Delta\nu_{4358}$	$\Delta\nu$ im Mittel
Li_2SO_4	1 n	990,1	988,0	989,0 ± 1,1
Li_2SO_4	2 n	997,4	1001,5	999,4 ± 2,1
Na_2SO_4	1 n	980,9	983,6	982,2 ± 1,4
$(NH_4)_2SO_4$	1 n	977,7	985,6	981,6 ± 4,1
$MgSO_4$	1 n	983,4	988,0	985,7 ± 2,3
$MgSO_4$	2 n	992,9	997,6	995,2 ± 2,4
$ZnSO_4$	1 n	981,7	981,7	981,7 ± 0
$CdSO_4$	1 n	988,4	985,6	987,0 ± 1,4
$MnSO_4$	1 n	988,4	987,0	987,7 ± 0,7
Na_2CO_3	1 n	1065,8	1063,9	1064,8 ± 1,0
K_2CO_3	1 n	1065,8	1067,2	1066,5 ± 0,7

Für $(NH_4)_2SO_4$ in nahezu gesättigter Lösung finden Pringsheim und Yost* $\Delta\nu = 980\,cm^{-1}$.

In Tabelle 3 werden die $\Delta\nu$-Werte des gleichen Stoffes in kristallisiertem und gelöstem Zustand, der besseren Übersichtlichkeit wegen, gegenübergestellt.

Tabelle 3.

Stoff	Sulfate						Carbonate		
	Li_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$MnSO_4$	Na_2CO_3	K_2CO_3	$CaCO_3$
Kristall	$+1H_2O$ 1003,2	$+0H_2O$ 990,0	$+7H_2O$ 986,8	$+7H_2O$ 992,0	$+3/8H_2O$ 1003,2	$+5H_2O$ 993,9	—	—	1087,6
Lösung 2 n	999,4	—	995,7	—	—	—	—	—	—
Lösung 1 n	989,0	981,6	985,7	981,7	987,0	987,7	1064,8	1066,5	—

Die Frequenzverschiebung des Säureradikals ist auch hier wie bei den Nitraten für die Lösungen immer kleiner als für den kristallisierten Zustand.

Bei solchen Kristallen, die viel Kristallwasser enthalten, liegt der Wert der Frequenz beträchtlich näher dem Werte bei der Lösung (wie bei den Nitraten**). Daß beim $MgSO_4$ der Frequenzwert im Kristall kleiner ist als in einer doppelnormalen Lösung, kann vielleicht durch die starke Hydratationsneigung des Mg-Ions gedeutet werden.

* P. Pringsheim u. M. Yost, ZS. f. Phys. **58**, 1, 1929.

** W. Gerlach, l. c.

Bei Li_2SO_4- und $MgSO_4$-Lösungen tritt deutlich die durch die Konzentration bedingte Frequenzverschiebung auf. Eine Andeutung einer Frequenzverschiebung mit der Atomnummer des Kations, wie sie von Gerlach in der anfangs zitierten Arbeit bei den kristallisierten Nitraten festgestellt wurde, ist zweifellos vorhanden*, wird jedoch stark durch den verschiedenen Wassergehalt der Kristalle verwischt.

Die Schärfe der Ramanlinien ist desto größer, je weniger Kristallwasser im Kristall enthalten war; bei den Lösungen war die Unschärfe beträchtlich und auf beiden Seiten der Linie gleich.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und deren Förderung, sowie für die bereitwillige Überlassung von Institutsmitteln, möchte ich Herrn Prof. W. Gerlach auch an dieser Stelle aufs herzlichste danken.

München, Physikalisches Institut der Universität, August 1930.

---

* Auch die Nitratsalz*lösungen* zeigen eine Abhängigkeit der Frequenzverschiebung vom Kation, und zwar sowohl von der Ordnungszahl als auch von der Ladung des Ions. (Noch nicht veröffentlichte Messungen von Prof. Gerlach.)

Sind Resonanzerscheinungen bei physikalisch-chemischen Periodizitäten möglich?

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 9. August 1930.)

Es wird der Fall einer gegenseitigen Beeinflussung zweier periodischen Reaktionen von dem von A. J. Lotka und anderen untersuchtem Typus behandelt und auf die Möglichkeit des Vorkommens einer der mechanischen Resonanz ähnlichen Erscheinung hingewiesen.

Periodische oder rhythmische physikalisch-chemische Reaktionen sind Gegenstand von zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen gewesen*. A. J. Lotka u. a. haben die mathematischen Grundlagen für die Theorie solcher Erscheinungen geschaffen, welche hauptsächlich für biologische Anwendungen interessant sind.

Bei der Betrachtung solcher Erscheinungen entsteht natürlich die Frage, ob im Falle von gegenseitiger Beeinflussung von zwei solchen periodischen Reaktionen etwas der Resonanz ähnliches auftreten kann, so daß der Grad der Beeinflussung desto größer ist, je kleiner der Unterschied der entsprechenden Perioden. Beim ersten Anblick möchte man diese Frage ohne weiteres bejahen, auf Grund der Analogie mit den mechanischen oder elektrischen Schwingungen. Doch darf man nicht vergessen, daß in allen Fällen von physikalisch-chemischer Periodizität die bei den mechanischen Schwingungen vorhandenen Trägheitskräfte fehlen. Deshalb ist eine etwas eingehendere Betrachtung der Frage erwünscht, besonders mit Rücksicht darauf, daß solch eine „chemische Resonanz", wenn überhaupt möglich, eine wichtige Rolle im Mechanismus der Nervenzentren spielen könnte, wie von manchen Forschern hervorgehoben worden ist, welche auf den rhythmischen Charakter gewisser Nervenerscheinungen besonderes Gewicht legen.

Betrachten wir den Fall von zwei Stoffen, deren Massen sich gemäß folgenden Gleichungen verändern**:

$$\frac{dm_1}{dt} = a_1 m_1 + b_1 m_2; \quad \frac{dm_2}{dt} = a_2 m_1 + b_2 m_2. \tag{1}$$

---

* Für Literaturangaben vgl. N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **52**, 372, 1928.

** A. J. Lotka, Phys. Rev. **34**, 235, 1912. Auch Elements of Physical Biology, Kapitel VI. Baltimore, Williams and Wilkins Company, 1925.

Es bedeuten dabei m_1 und m_2 die Differenzen zwischen den augenblicklichen Werten der Massen und denjenigen Werten, welche diese Massen im Gleichgewichtszustand haben, wenn alle Ableitungen nach der Zeit verschwinden. a_1, b_1, a_2 und b_2 sind Konstanten. Wenn $a_1 + b_2 = 0$ und $a_1 b_2 - a_2 b_1 > 0$ ist, so hat das System (1) die Lösung:

$$m_1 = A \sin \omega_0 t; \quad m_2 = B \sin \omega_0 t; \quad \omega_0 = \sqrt{a_1 b_2 - a_2 b_1}, \tag{2}$$

wo A und B die Amplituden der periodischen Massenschwankungen und ω_0 deren Frequenz bezeichnen. Diese Massenschwankungen finden um die Gleichgewichtswerte M_1^0 und M_2^0 statt, so daß die augenblicklichen Massenwerte durch:

$$M_1 = M_1^0 + A \sin \omega_0 t; \quad M_2 = M_2^0 + B \sin \omega_0 t \tag{3}$$

gegeben sind.

Wenn $a_1 + b_2 < 0$ ist, so sind diese Schwankungen gedämpft.

Nun denken wir uns ein zweites Paar von Stoffen vorhanden, welches einem ähnlichen Gleichungssystem wie (1) gehorcht, und dessen Massen durch

$$M_3 = M_3^0 + C \sin \omega t; \quad M_4 = M_4^0 + D \sin \omega t \tag{4}$$

gegeben sind. Es sollen nun diese zwei letzten Massen die Bildungsgeschwindigkeit von M_1 katalytisch so beeinflussen, daß die Anwesenheit von M_3 diese Bildungsgeschwindigkeit in einem zu M_3 proportionalen Maße beschleunigt, während M_4 diese in ähnlicher Weise verlangsamt. Dann haben wir anstatt (1) das folgende Gleichungssystem für die ersten zwei Stoffe:

$$\begin{aligned} \frac{dm_1}{dt} &= a_1 m_1 + b_1 m_2 + p(M_3^0 + C \sin \omega t) - q(M_4^0 + D \sin \omega t) \\ \frac{dm_2}{dt} &= a_2 m_1 + b_2 m_2, \end{aligned} \tag{5}$$

wo p und q Proportionalitätsfaktoren sind.

Ist $pM_3^0 = qM_4^0$, so wird aus (5):

$$\frac{dm_1}{dt} = a_1 m_1 + b_1 m_2 + (pC - qD) \sin \omega t; \quad \frac{dm_2}{dt} = a_2 m_1 + b_2 m_2, \tag{6}$$

was auch so geschrieben werden kann:

$$\frac{dm_1}{dt} = a_1 m_1 + b_1 m_2 + (pC - qD) e^{i\omega t}; \quad \frac{dm_2}{dt} = a_2 m_1 + b_2 m_2. \tag{7}$$

Macht man den Ansatz: $m_1 = Ee^{i\omega t}$, $m_2 = Fe^{i\omega t}$, so erhält man für die Amplituden der „erzwungenen" Oszillationen von m_1 und m_2 in der üblichen Weise zwei lineare Gleichungen, welche endgültig ergeben:

$$E = \frac{(pC - qD)(i\omega - b_2)}{a_1 b_2 - a_2 b_1 - \omega^2 - (a_1 + b_2) i\omega};$$

$$F = \frac{(pC - qD) a_2}{a_1 b_2 - a_2 b_1 - \omega^2 - (a_1 + b_2) i\omega}. \tag{8}$$

Diese Ausdrücke sind formal mit denjenigen für die Amplituden der erzwungenen Schwingungen bei mechanischen und elektrischen Systemen identisch. Den hier behandelten Fall kann man also wohl als „physikalisch-chemische Resonanz" bezeichnen. Auch hier steigen die erzwungenen Amplituden stark an, wenn sich ω^2 an $\omega_0^2 = a_1 b_2 - a_2 b_1$ nähert. Bei Abwesenheit der Dämpfung, also bei $a_1 + b_2 = 0$, werden E und F für $\omega = \omega_0$ unendlich.

Die Möglichkeit solcher Resonanz trotz fehlender echter Trägheitskräfte ist wohl darauf gegründet, daß an jeder periodischen chemischen Reaktion mindestens zwei Stoffe beteiligt sind, der Vorgang also durch ein System von *zwei* Differentialgleichungen *erster Ordnung* beschrieben wird, was in gewissen Fällen *einer* Differentialgleichung *zweiter* Ordnung äquivalent ist.

East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Research Laboratories, Juli 1930.

Bemerkung über quantenmechanische Matrixgeometrie.

Von **K. Nikolsky** in Leningrad.

(Eingegangen am 21. August 1930.)

Es wird darauf hingewiesen, daß man die Cayley-Kleinschen Parameter als Halbvektoren auffassen kann. Auf diese Weise erhält man: 1. Das Diracsche Matrixsystem als den Operator für das System vierdimensionaler Richtungskosinusse und den Viervektor in dem Cayley-Kleinschen Parameter als Diracschen Strom $\bar{\psi}\alpha\psi$. 2. Das dreidimensionale Analogon zur Parallelübertragung eines Halbvektors. 3. Die Eddingtonschen Pentaden.

1. Zusammenhang der Cayley-Kleinschen Parameter mit den Lorentztransformationen. Wir betrachten die Lorentztransformation L. Wir schreiben einen Vierervektor u als Quaternion:

$$u = j_1 x_1 + j_2 x_2 + j_3 x_3 + x_4.$$

Dann hat für den Vierervektor die allgemeine unimodulare orthogonale Substitution die Gestalt*

$$j_1 x_1' + j_2 x_2' + j_3 x_3' + x_4' =$$
$$(\chi + j_1\xi + j_2\eta + j_3\zeta)(j_1 x_1 + j_2 x_2 + j_3 x_3 + x_4)(\bar{\chi} - j_1\bar{\xi} - j_2\bar{\eta} - j_3\bar{\zeta})$$

Wenn ein bewegliches Achsensystem (x_1, x_2, x_3, x_4) durch die gegebene Rotation (χ, ξ, η, ζ) in die Lage (x_1', x_2', x_3', x_4') gedreht wird, so bestimmen sich die Richtungskosinusse der beiden Achsensysteme aus dem folgenden Schema (siehe Tabelle 1):

Tabelle 1.

	x_4	x_1	x_2	x_3
x_4'	$\chi\bar{\chi}+\xi\bar{\xi}+\eta\bar{\eta}+\zeta\bar{\zeta}$	$-\xi\bar{\chi}+\bar{\xi}\chi+\bar{\eta}\zeta-\bar{\zeta}\eta$	$-\chi\eta-\bar{\xi}\zeta+\bar{\eta}\chi+\bar{\zeta}\xi$	$-\chi\zeta+\bar{\xi}\eta-\bar{\eta}\xi+\bar{\zeta}\chi$
x_1'	$\bar{\chi}\xi-\bar{\xi}\chi-\bar{\zeta}\eta+\bar{\eta}\zeta$	$\bar{\chi}\chi+\bar{\xi}\xi-\bar{\zeta}\zeta-\bar{\eta}\eta$	$-\bar{\chi}\zeta+\bar{\xi}\eta-\bar{\zeta}\chi+\bar{\eta}\xi$	$\bar{\xi}\zeta+\bar{\chi}\eta+\bar{\zeta}\xi+\bar{\eta}\chi$
x_2'	$\bar{\chi}\eta-\bar{\eta}\chi-\bar{\xi}\zeta+\bar{\zeta}\xi$	$\bar{\eta}\xi+\bar{\chi}\zeta+\bar{\xi}\eta+\bar{\zeta}\chi$	$\bar{\eta}\eta+\bar{\chi}\chi-\bar{\xi}\xi-\bar{\zeta}\zeta$	$\bar{\eta}\zeta-\bar{\chi}\xi-\bar{\xi}\chi+\bar{\zeta}\eta$
x_3'	$\bar{\chi}\zeta+\bar{\xi}\eta-\bar{\eta}\xi-\bar{\zeta}\chi$	$\bar{\xi}\zeta-\bar{\chi}\eta-\bar{\eta}\chi+\bar{\zeta}\xi$	$\bar{\chi}\xi+\bar{\xi}\chi+\bar{\eta}\zeta+\bar{\zeta}\eta$	$\bar{\chi}\chi-\bar{\xi}\xi-\bar{\eta}\eta+\bar{\zeta}\zeta$

* Vgl. H. Rothe, Enc. Math. Wiss. **3**, 1402, Heft 7.

Wir ersetzen die Quaternionen-Parameter $\xi, \eta, \zeta, \chi, \bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}, \bar{\chi}$ durch die Parameter $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma}, \bar{\delta}$ — die sogenannten Cayley-Kleinschen Parameter — vermöge der Gleichungen:

$$\xi = \frac{\beta-\gamma}{2}, \quad \eta = \frac{\beta+\gamma}{2i}, \quad \zeta = \frac{\alpha-\delta}{2i}, \quad \chi = \frac{\alpha+\delta}{2},$$

$$\bar{\xi} = \frac{\bar{\beta}-\bar{\gamma}}{2}, \quad \bar{\eta} = -\frac{\bar{\beta}+\bar{\gamma}}{2i}, \quad \bar{\zeta} = -\frac{\bar{\alpha}-\bar{\delta}}{2i}, \quad \bar{\chi} = \frac{\bar{\alpha}+\bar{\delta}}{2}.$$

Drückt man in der Tabelle der Richtungskosinusse die $\xi, \ldots$ als Funktionen der $\alpha, \beta, \ldots$ aus, so erhält man für die Richtungskosinusse die folgende Tabelle (siehe Tabelle 2):

Tabelle 2.

	x_4	x_1
x_4'	$\frac{1}{2}(\bar{\alpha}\alpha+\bar{\beta}\beta+\bar{\gamma}\gamma+\bar{\delta}\delta)$	$\frac{1}{2}(-\bar{\alpha}\beta+\bar{\beta}\alpha-\bar{\gamma}\delta+\bar{\delta}\gamma)$
x_1'	$\frac{1}{2}(-\bar{\alpha}\gamma-\bar{\beta}\delta+\bar{\gamma}\alpha+\bar{\delta}\beta)$	$\frac{1}{2}(\bar{\alpha}\delta-\bar{\beta}\gamma-\bar{\gamma}\beta+\bar{\delta}\alpha)$
x_2'	$-\frac{i}{2}(\bar{\alpha}\gamma+\bar{\beta}\delta+\bar{\gamma}\alpha+\bar{\delta}\beta)$	$-\frac{i}{2}(-\bar{\alpha}\delta+\bar{\beta}\gamma-\bar{\gamma}\beta+\bar{\delta}\alpha)$
x_3'	$-\frac{i}{2}(\bar{\alpha}\alpha+\bar{\beta}\beta-\bar{\gamma}\gamma-\bar{\delta}\delta)$	$-\frac{i}{2}(-\bar{\alpha}\beta+\bar{\beta}\alpha+\bar{\gamma}\delta-\bar{\delta}\gamma)$

	x_2	x_3
x_4'	$\frac{i}{2}(\bar{\alpha}\beta+\bar{\beta}\alpha+\bar{\gamma}\delta+\bar{\delta}\gamma)$	$\frac{i}{2}(\bar{\alpha}\alpha-\bar{\beta}\beta+\bar{\gamma}\gamma-\bar{\delta}\delta)$
x_1'	$\frac{i}{2}(-\bar{\alpha}\delta-\bar{\beta}\gamma+\bar{\gamma}\beta+\bar{\delta}\alpha)$	$\frac{i}{2}(-\bar{\alpha}\gamma+\bar{\beta}\delta+\bar{\gamma}\alpha-\bar{\delta}\beta)$
x_2'	$\frac{1}{2}(\bar{\alpha}\delta+\bar{\beta}\gamma+\bar{\gamma}\beta+\bar{\delta}\alpha)$	$\frac{1}{2}(\bar{\alpha}\gamma+\bar{\beta}\delta+\bar{\gamma}\alpha-\bar{\delta}\beta)$
x_3'	$\frac{1}{2}(\bar{\alpha}\beta+\bar{\beta}\alpha-\bar{\gamma}\delta-\bar{\delta}\gamma)$	$\frac{1}{2}(\bar{\alpha}\alpha-\bar{\beta}\beta-\bar{\gamma}\gamma+\bar{\delta}\delta)$

Setzen wir:

$$\alpha, \beta, \gamma, \delta = \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$$

und

$$\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma}, \bar{\delta} = \bar{\varphi}_1, \bar{\varphi}_2, \bar{\varphi}_3, \bar{\varphi}_4,$$

so kann man die Richtungskosinusse in knapper Matrixform hinschreiben:

$$\bar{\varphi}\alpha_k\varphi.$$

Zum Beispiel erhalten wir für

$$\cos(x_1' x_1) = \frac{1}{2}(\bar{\alpha}\delta - \bar{\beta}\gamma - \bar{\gamma}\beta + \bar{\delta}\alpha)$$

$$= \frac{1}{2}\bar{\varphi}\begin{Vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \end{Vmatrix}\varphi = -\frac{1}{2}\bar{\varphi}\varrho_2\sigma_2\varphi^*.$$

Setzt man diese Ausdrücke $\bar{\varphi}\alpha_k\varphi$ in Tabelle 2 ein, so erhält man für die Richtungskosinusse die folgende Tabelle 3:

Tabelle 3.
(Hier ist der Koeffizient $^1/_2$ weggelassen.)

	x_4	x_1	x_2	x_3
x_4'	$\bar{\varphi}\varphi$	$-i\bar{\varphi}\sigma_3\varphi$	$i\bar{\varphi}\sigma_1\varphi$	$i\bar{\varphi}\sigma_3\varphi$
x_1'	$-i\bar{\varphi}\varrho_2\varphi$	$-\bar{\varphi}\varrho_2\sigma_3\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_2\sigma_1\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_2\sigma_3\varphi$
x_2'	$-i\bar{\varphi}\varrho_1\varphi$	$-\bar{\varphi}\varrho_1\sigma_3\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_1\sigma_1\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_1\sigma_3\varphi$
x_3'	$-i\varphi\varrho_3\varphi$	$-\bar{\varphi}\varrho_3\sigma_3\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_3\sigma_1\varphi$	$\bar{\varphi}\varrho_3\sigma_3\varphi$

Das ist aber gerade das Matrixsystem, das in dem Dirac-Eddingtonschen Matrixkalkul vorkommt.

Nun können wir die Operatoren $\gamma_{ik} = \sigma_i\varrho_k$ als Vertreter der klassischen Richtungskosinusse deuten**. Fassen wir $\gamma_{\mu\nu}$ als Operator auf, so erhalten wir die $\bar{\varphi}\gamma_{\mu\nu}\varphi$, d. h. die Richtungskosinusse als die Erwartungswerte dieses Operators:

$$\sum_{\zeta=1}^{4}\bar{\varphi}(\zeta)\gamma_{\mu\nu}(\zeta)\varphi(\zeta).$$

---

* Im folgenden werden wir die Diracschen Matrizen

$$\sigma_1 = \begin{Vmatrix} \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & \cdot & 1 & \cdot \end{Vmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{Vmatrix} \cdot & -i & \cdot & \cdot \\ i & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -i \\ \cdot & \cdot & i & \cdot \end{Vmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{Vmatrix} 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 \end{Vmatrix}$$

und

$$\varrho_1 = \begin{Vmatrix} \cdot & \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot \end{Vmatrix}, \quad \varrho_2 = \begin{Vmatrix} \cdot & \cdot & -i & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -i \\ i & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & i & \cdot & \cdot \end{Vmatrix}, \quad \varrho_3 = \begin{Vmatrix} 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 \end{Vmatrix}$$

benutzen. Vgl. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928.

** Wobei die Vermutung von V. Fock u. D. Iwanenko, ZS. f. Phys. **54**, 798, 1929, bestätigt wird.

2. Die Eddingtonschen Pentaden. Die Eddingtonschen Pentaden*

$$\begin{aligned}
&\sigma_1, \quad \sigma_3, \ \varrho_1\sigma_2, \ \varrho_3\sigma_2, \ \varrho_2\sigma_2, && \text{(I)}\\
&\sigma_1, \ \varrho_3\sigma_3, \ \varrho_2\sigma_3, \quad \sigma_2, \ \varrho_1\sigma_3, && \text{(II)}\\
&\varrho_1, \quad \varrho_3, \ \varrho_2\sigma_1, \ \varrho_2\sigma_2, \ \varrho_2\sigma_3, && \text{(III)}\\
&\varrho_1, \ \varrho_3\sigma_3, \ \varrho_3\sigma_2, \quad \varrho_2, \ \varrho_3\sigma_1, && \text{(IV)}\\
&\varrho_1\sigma_1, \quad \varrho_3, \quad \varrho_2, \ \varrho_1\sigma_2, \ \varrho_1\sigma_3, && \text{(V)}\\
&\varrho_1\sigma_1, \quad \sigma_3, \quad \sigma_2, \ \varrho_2\sigma_1, \ \varrho_3\sigma_1 && \text{(VI)}
\end{aligned}$$

kann man folgendermaßen erhalten.

Die wohlbekannten Beziehungen zwischen den Richtungskosinussen lauten:

$$\sum_{i=1}^{4} a_{ik}^2 = 1, \quad \sum_{i=1}^{4} a_{ik}a_{il} = 0 \quad (l \neq k),$$

$$\sum_{k=1}^{4} a_{ik}^2 = 1, \quad \sum_{k=1}^{4} a_{ik}a_{sk} = 0 \quad (i \neq j).$$

Hieraus folgt durch identische Umformungen

$$(\bar{\varphi}\varphi)^2 - (\bar{\varphi}\sigma_2\varphi)^2 - (\bar{\varphi}\sigma_1\varphi)^2 - (\bar{\varphi}\sigma_3\varphi)^2 = 1 \quad (a),$$
$$(\bar{\varphi}\varphi)^2 - (\bar{\varphi}\varrho_2\varphi)^2 - (\varphi\varrho_1\varphi)^2 - (\bar{\varphi}\varrho_3\varphi)^2 = 1 \quad \text{usw.};$$
$$(\varphi\sigma_2\varphi)^2 - (\bar{\varphi}\varrho_2\sigma_2\varphi)^2 - (\bar{\varphi}\varrho_1\sigma_3\varphi)^2 - (\bar{\varphi}\varrho_3\sigma_2\varphi)^2 = -1 \quad (b) \quad \text{usw.}$$

Addiert man z. B. (a) und (b), so wird

$$(\bar{\varphi}\varphi)^2 = (\bar{\varphi}\sigma_1\varphi)^2 + (\bar{\varphi}\sigma_3\varphi)^2 + (\bar{\varphi}\varrho_2\sigma_2\varphi)^2 + (\bar{\varphi}\varrho_1\sigma_2\varphi)^2 + (\bar{\varphi}\varrho_3\sigma_2\varphi)^2.$$

Rechts steht die erste Pentade (I).

Wir haben auf diese Weise für die Eddingtonschen 16-dimensionalen Tensorkomponenten $T = \bar{\psi}\alpha_k\psi$ eine einfache Deutung gewonnen**.

3. Der Vierervektor in den Cayley-Kleinschen Parametern. Die allgemeine Lorentztransformation

$$r' = QrQ^{-1}***$$

können wir schreiben

$$Q, \bar{Q}^{-1} = sa, as^{-1}.$$

Hier ist s eine dreidimensionale Drehung und a, a eine spezielle Lorentztransformation L'****.

---

* A. Eddington, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 524, 1929.

** Wobei die 16-dimensionale Welt überflüssig ist.

*** Wo $r = x_4 + j_1x_1 + j_2x_2 + j_3x_3$, $Q = \xi j_1 + \eta j_2 + \zeta j_3 + \chi$ ist.

**** Vgl. z. B. E. Waelsch, Wiener Ber. **122** [2a], 503, 1913, Nr. 3; L. Silberstein, The Theory of relativity, S. 156–157. London, Macmillian, 1914.

Setzt man $Q = m + in$, wo m, n reelle Quaternionen sind, so erhalten wir:

$$s = \frac{m_0 + j_1 m_1 + j_2 m_2 + j_3 m_3}{\sqrt{m_0^2 + m_1^2 + m_2^2 + m_3^2}} = \frac{m}{\sqrt{Nm}},$$

$$u = \alpha_0 - i(j_1\alpha_1 + j_2\alpha_2 + j_3\alpha_3).$$

Hier ist

$$\alpha_0 = \sqrt{m_0^2 + m_1^2 + m_2^2 + m_3^2} = \sqrt{Nm},$$

$$\alpha_1 = (m_1 n_3 - m_3 n_2 - m_0 n_1 + n_0 m_1)/\sqrt{Nm},$$

$$\alpha_2 = (m_3 n_1 - m_1 n_3 - m_0 n_2 + n_0 m_2)/\sqrt{Nm},$$

$$\alpha_3 = (m_1 n_2 - m_2 n_1 - m_0 n_3 + n_0 m_3)/\sqrt{Nm},$$

d. h. in den Quaternionen-Parametern

$$\xi, \eta, \zeta, \chi = \psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4,$$

$$\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}, \bar{\chi} = \bar{\psi}_1$$

ausgedrückt:

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{1 + \bar{\psi}\psi}{2}}, \qquad \alpha_1 = \frac{i\bar{\psi}\varrho_2\sigma_1\psi}{\sqrt{1 + \bar{\psi}\psi}},$$

$$\alpha_2 = -\frac{i\bar{\psi}\varrho_2\sigma_2\psi}{\sqrt{1 + \bar{\psi}\psi}}, \qquad \alpha_3 = \frac{i\bar{\psi}\sigma_2\psi}{\sqrt{1 + \bar{\psi}\psi}}.$$

Das Transformationsschema L' lautet (siehe Tabelle 4):

Tabelle 4.

	t	x	y	z
t'	γ_0	$\gamma_0 v_x$	$\gamma_0 v_y$	$\gamma_0 v_z$
x'	$\gamma_0 v_x$	$1 - \frac{v_x^2}{v^2}(1-\gamma_0)$	$-\frac{v_x v_y}{v^2}(1-\gamma_0)$	$-\frac{v_x v_z}{v^2}(1-\gamma_0)$
y'	$\gamma_0 v_y$	$-\frac{v_x v_y}{v^2}(1-\gamma_0)$	$1 - \frac{v_y^2}{v^2}(1-\gamma_0)$	$-\frac{v_y v_z}{v^2}(1-\gamma_0)$
z'	$\gamma_0 v_z$	$-\frac{v_x v_z}{v^2}(1-\gamma_0)$	$-\frac{v_y v_z}{v^2}(1-\gamma_0)$	$1 - \frac{v_z^2}{v^2}(1-\gamma_0)$

$$\gamma_0 = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Oder ausgedrückt in den Quaternionenkomponenten:

	t	x	y	z
t'	$\alpha_0^2 + \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2$	$2\alpha_0\alpha_1$	$2\alpha_0\alpha_2$	$2\alpha_0\alpha_3$
x'	$2\alpha_0\alpha_1$	$\alpha_0^2 + \alpha_1^2 - \alpha_2^2 - \alpha_3^2$	$2\alpha_1\alpha_2$	$2\alpha_1\alpha_3$
y'	$2\alpha_0\alpha_2$	$2\alpha_2\alpha_1$	$\alpha_0^2 - \alpha_1^2 + \alpha_2^2 - \alpha_3^2$	$2\alpha_2\alpha_3$
z'	$2\alpha_0\alpha_3$	$2\alpha_3\alpha_1$	$2\alpha_3\alpha_2$	$\alpha_0^2 - \alpha_1^2 - \alpha_2^2 + \alpha_3^2$

Wir haben also

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \bar{\varphi}\varphi, \quad \frac{v_x}{\sqrt{1-\beta^2}} = \bar{\varphi}\sigma_2\varphi,$$

$$\frac{v_y}{\sqrt{1-\beta^2}} = \bar{\varphi}\sigma_1\varphi, \quad \frac{v_z}{\sqrt{1-\beta^2}} = \bar{\varphi}\sigma_3\varphi,$$

wobei $\varphi, \bar{\varphi}$ die gewöhnlichen Cayley-Kleinschen Parameter $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sind.

*4. Das dreidimensionale Analogon der Parallelübertragung eines quantenmechanischen Halbvektors**. Wir gehen nun dazu über, das dreidimensionale Analogon der Parallelübertragung eines quantenmechanischen Halbvektors ψ zu berechnen. Bekanntlich lauten die Eulerschen Differentialgleichungen:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{ir}{2}\alpha + \frac{ip+q}{2}\beta, \quad \frac{d\beta}{dt} = \frac{ip-q}{2}\alpha - \frac{ir}{2}\beta,$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{ir}{2}\gamma + \frac{ip+q}{2}\delta, \quad \frac{d\delta}{dt} = \frac{ip-q}{2}\gamma - \frac{ir}{2}\delta^{**}.$$

Diese Gleichungen geben die Änderungen an, welche die dreidimensionalen Cayley-Kleinschen Parameter α, β, γ, δ bei dem Hinzutreten einer unendlich kleinen Drehung mit den Komponenten p, q, z erleiden.

Diese Gleichungen können wir in der Form einer einzigen Matrixgleichung

$$2\frac{d\varphi}{dt} = \sum_1^3 i\sigma_k p_k \varphi$$

schreiben, wo $p_k = p, q, z$, $\varphi = \alpha, \beta, \gamma, \delta$, σ_k die Diracschen Matrizen sind. Diese Eulerschen Gleichungen entsprechen den Gleichungen für die unendlich kleinen Änderungen eines dreidimensionalen Halbvektors. Setzen wir $ds_l = p_l dt$, so wird

$$\delta\varphi = \sum_{l=1}^{3} i\sigma_k ds_l \varphi^{***}$$

wobei zu beachten ist, daß die ds_l unvollständige Differentiale sind.

Den viererdimensionalen Fall kann man auf ähnliche Weise behandeln****.

---

* Über diesen Begriff siehe V. Fock, ZS. f. Phys. **57**, 261, 1929.

** Vgl. F. Klein u. A. Sommerfeld, Über die Theorie des Kreisels. Heft 1, S. 43.

*** Vgl. V. Fock, ZS. f. Phys. **57**, 261, 1929, Formel (13).

**** Wobei man den interessanten Zusammenhang mit den konformen Transformationen R_4 erhält.

5. Modell der Diracschen Matrizen. Wir erhalten schließlich eine einfache dreidimensionale geometrische Interpretation der Diracschen Matrizen. Bekanntlich sind die Parameter $\alpha'', \beta'', \gamma'', \delta''$ der Resultante zweier Drehungen $\alpha', \beta', \gamma', \delta'$ und $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ gegeben durch

$$\alpha'' = \alpha\alpha' + \beta\gamma', \quad \beta'' = \alpha\beta' + \beta\delta',$$
$$\gamma'' = \gamma\alpha' + \delta\gamma', \quad \delta'' = \gamma\beta' + \delta\delta'.$$

Wir schreiben diese Gleichungen in der Form:

$$\varphi'' = S\varphi',$$

wo $\varphi'' = \alpha'', \beta'', \gamma'', \delta''$ ist und $\varphi' = \alpha', \beta', \gamma', \delta'$

$$S = \begin{Vmatrix} \alpha & 0 & \beta & 0 \\ 0 & \alpha & 0 & \beta \\ \gamma & 0 & \delta & 0 \\ 0 & \gamma & 0 & \delta \end{Vmatrix}.$$

1. Für $\alpha = 1, \delta = -1, \beta \neq \gamma = 0$ wird $S = i\varrho_3$;
2. für $\alpha = \delta = 0, \beta = \gamma = 1$, $S = i\varrho_1$;
3. für $\beta = 1, \gamma = -1, \alpha = \delta = 0$, $S = \varrho_2$.

Der Zusammenhang mit den gewöhnlichen Eulerschen Winkeln ϑ, φ, ψ ist gegeben durch:

$$\alpha = \cos\frac{\vartheta}{2} e^{\frac{i}{2}(\varphi+\psi)}, \quad \gamma = \sin\frac{\vartheta}{2} e^{\frac{i}{2}(\psi-\varphi)},$$

$$\beta = \sin\frac{\vartheta}{2} e^{\frac{i}{2}(\varphi-\psi)}, \quad \delta = \cos\frac{\vartheta}{2} e^{\frac{i}{2}(-\varphi-\psi)}.$$

Also erhält man

für 1 $\vartheta = 0, \quad \varphi + \psi = \bar{\pi},$
für 2 $\vartheta = \bar{\pi}, \quad \varphi - \psi = 0,$
für 3 $\vartheta = \bar{\pi}, \quad \varphi - \psi = \bar{\pi}.$

Setzen wir

4 $\vartheta = 0, \quad \varphi + \psi = 0,$

so wird $S = 1$; vertauscht man φ und ψ, so erhält man auf diese Weise $i\sigma_1, \sigma_2, i\sigma_3, 1$.

Herrn Prof. Dr. G. Krutkow und Herrn Dr. V. Fock bin ich für ihr freundliches Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Beitrag zu der Liouvilleschen und der Stäckelschen Integration mechanischer Probleme.

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Eingegangen am 23. August 1930.)

Es wird noch eine Konstruktion der φ_{ik}-Funktionen (außer der schon früher veröffentlichten), welche zur Stäckelschen Integration mechanischer Probleme notwendig sind, auf Grund der Liouvilleschen Bedingungen für die Integration mechanischer Probleme abgeleitet. Außerdem wird gezeigt, daß jedes mechanische Problem von zwei Freiheitsgraden, welches nach der Stäckelschen Methode integrierbar ist, siche auch nach der Liouvillschen Methode integrierbar ist, obzwar ein solcher Satz für mehrere Freiheitsgrade ungültig ist.

In einer schon früher erschienenen Abhandlung* habe ich gezeigt, daß sich ein jedes holonomes und konservatives mechanisches Problem sicher nach der Stäckelschen Methode integrieren läßt, wenn es nach der Liouvilleschen Methode integrierbar ist. Dies wurde gezeigt durch die Möglichkeit der Konstruktion der φ_{ik}- und ψ_i-Funktionen, welche zur Stäckelschen Integration notwendig sind, auf Grund der Liouvilleschen Bedingungen:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i)} \sum_{h=1}^{f} \frac{p_h^2}{A_h(q_h)} \tag{1}$$

und

$$E_{\text{pot}} = \frac{\sum_{h=1}^{f} \Psi_h(q_h)}{\sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i)} \tag{2}$$

für die Integration mechanischer Probleme. Hier sind alle $A_h(q_h) \neq 0$ zu nehmen; ebenso können nicht sämtliche $\Phi_i(q_i)$ und nicht sämtliche $\Psi_h(q_h)$ verschwinden.

In dieser Abhandlung wird die Möglichkeit einer anderen, von der früheren etwas verschiedenen Konstruktion der zur Stäckelschen Integration notwendigen φ_{ik}-Funktionen dargetan.

Man kann nämlich leicht zeigen, daß die Gleichungen

$$\frac{1}{\Delta} \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = \frac{1}{2 A_h(q_h) \sum_{i=1}^{f} \Phi_i(q_i)} \qquad (h = 1, 2, \cdots, f), \tag{3}$$

* ZS. f. Phys. **59**, 718–722, 1930.

welche man durch Gegenüberstellung der Gleichung (1) und der Stäckelschen Gleichung

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}\sum_{h=1}^{f} \frac{2}{\Delta}\cdot\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} p_h^2, \tag{4}$$

wo

$$\Delta = \begin{vmatrix} \varphi_{11}(q_1), & \cdots, & \varphi_{f1}(q_f) \\ \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ \varphi_{1f}(q_1), & \cdots, & \varphi_{ff}(q_f) \end{vmatrix} \tag{5}$$

bedeutet, sofort ableiten kann, außer der schon früher gegebenen Konstruktion auch durch den Ausdruck

$$\Delta = \begin{vmatrix} \varphi_{11}, \varphi_{21}, \varphi_{31}, \cdots, \varphi_{f1} \\ \varphi_{12}, \varphi_{22}, \varphi_{32}, \cdots, \varphi_{f2} \\ \varphi_{13}, \varphi_{23}, \varphi_{33}, \cdots, \varphi_{f3} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \varphi_{1f}, \varphi_{2f}, \varphi_{3f}, \cdots, \varphi_{ff} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2\Phi_1 A_1, & 2\Phi_2 A_2, & 2\Phi_3 A_3, & \cdots, & 2\Phi_f A_f \\ A_1, & -A_2, & 0, & \cdots, & 0 \\ A_1, & 0, & -A_3, & \cdots, & 0 \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ A_1, & 0, & 0, & \cdots, & -A_f \end{vmatrix} \tag{6}$$

befriedigt werden. Wenn man daraus $\partial\Delta/\partial\varphi_{h1}$ berechnet, so erhält man:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = (-1)^{h+1} \begin{vmatrix} A_1, & -A_2, & \cdots, & 0, & 0, & \cdots, & 0 \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ A_1, & 0, & \cdots, & -A_{h-1}, & 0, & \cdots, & 0 \\ A_1, & 0, & \cdots, & 0, & 0, & \cdots, & 0 \\ A_1, & 0, & \cdots, & 0, & -A_{h+1}, & \cdots, & 0 \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ A_1, & 0, & \cdots, & 0, & 0, & \cdots, & -A_f \end{vmatrix}$$

oder

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = (-1)^{h+f-1} \begin{vmatrix} A_1, & A_2, & \cdots, & 0, & 0, & \cdots, & 0 \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ A_1, & 0, & \cdots, & A_{h-1}, & 0, & \cdots, & 0 \\ A_1, & 0, & \cdots, & 0, & 0, & \cdots, & 0 \\ A_1, & 0, & \cdots, & 0, & A_{h+1}, & \cdots, & 0 \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ A_1, & 0, & \cdots, & 0, & 0, & \cdots, & A_f \end{vmatrix}$$

und nach einigen mathematischen Umformungen:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = (-1)^{h+2f-3} \begin{vmatrix} A_2, & \cdots, & 0, & 0, & \cdots, & 0, & A_1 \\ \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ 0, & \cdots, & A_{h-1}, & 0, & \cdots, & 0, & A_1 \\ 0, & \cdots, & 0, & 0, & \cdots, & 0, & A_1 \\ 0, & \cdots, & 0, & A_{h+1}, & \cdots, & 0, & A_1 \\ \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ 0, & \cdots, & 0, & 0, & \cdots, & A_f, & A_1 \end{vmatrix}$$

oder

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = (-1)^{h+2f-3} A_2 \cdots A_{h-1} \begin{vmatrix} 0, & \cdots, & 0, & A_1 \\ A_{h+1}, & \cdots, & 0, & A_1 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0, & \cdots, & A_f, & A_1 \end{vmatrix}$$

und endlich

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{h1}} = (-1)^{3(f-1)} A_1 \cdots A_{h-1} A_{h+1} \cdots A_f. \tag{7}$$

Deshalb lautet der Ausdruck für unsere Determinante Δ:

$$\Delta = \sum_{i=1}^{f} \varphi_{i1} \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi_{i1}} = (-1)^{3(f-1)} \sum_{i=1}^{f} 2\Phi_i A_i \cdot A_1 \cdots A_{i-1} A_{i+1} \cdots A_f. \tag{8}$$

Durch Division der Gleichung (7) durch die Gleichung (8) entsteht die Gleichung (3) und damit ist gezeigt, daß diese wirklich durch die Aufstellung der Konstruktion (6) befriedigt wird.

Die Konstruktion der ψ_h-Funktionen, welche zur Stäckelschen Integration notwendig sind, bleibt auch jetzt eben solche, wie in meiner schon erwähnten früheren Abhandlung

$$\psi_h(q_h) = 2\Psi_h(q_h) \cdot A_h(q_h) \qquad (h = 1, 2, \cdots, f). \tag{9}$$

Die Stäckelschen Integrale der Bewegungen

$$\sum_{i=1}^{f} \int \frac{\varphi_{i1}\, dq_i}{2\sqrt{\alpha_1 \varphi_{i1} + \alpha_2 \varphi_{i2} + \cdots + \alpha_f \varphi_{if} - \psi_i}} = t + \beta_1$$

und

$$\sum_{i=1}^{f} \int \frac{\varphi_{ij}\, dq_i}{2\sqrt{\alpha_1 \varphi_{i1} + \alpha_2 \varphi_{i2} + \cdots + \alpha_f \varphi_{if} - \psi_i}} = \beta_j \qquad (j = 2, \cdots, f)$$

gehen jetzt auf Grund der Ausdrücke (6) und (9) in die Gleichungen

$$\int \Phi_1 \frac{\sqrt{A_1}\, dq_1}{\sqrt{\alpha_1 \Phi_1 - \Psi_1 + \frac{1}{2}(\alpha_2 + \cdots + \alpha_f)}} + \sum_{i=2}^{f} \int \Phi_i \frac{\sqrt{A_i}\, dq_i}{\sqrt{\alpha_1 \Phi_i - \Psi_i - \frac{\alpha_i}{2}}} = \sqrt{2}(t + \beta_1)$$

$$\int \frac{\sqrt{A_1}\, dq_1}{\sqrt{\alpha_1 \Phi_1 - \Psi_1 + \frac{1}{2}(\alpha_2 + \cdots + \alpha_f)}} - \int \frac{\sqrt{A_j}\, dq_j}{\sqrt{\alpha_1 \Phi_j - \Psi_j - \frac{\alpha_j}{2}}} = 2\sqrt{2}\, \beta_j$$

$$(j = 2, \cdots, f)$$

über, was mit den Liouvilleschen Integralen der Bewegungen vollkommen übereinstimmt. Auch ist in der Identität

$$\frac{1}{2}(\alpha_2 + \cdots + \alpha_f) + \sum_{j=2}^{f} \left(-\frac{\alpha_j}{2}\right) = 0$$

der bekannte Liouvillesche Satz über die Integrationskonstanten enthalten*. Die Stäckelschen Integrale der Bewegungen sind für solche Probleme mit den Liouvilleschen identisch, was als selbstverständlich zu erwarten war.

Es wurde schon in meiner früheren Abhandlung** gesagt, daß die Möglichkeit der Konstruktion der Stäckelschen φ_{ik}- und ψ_h-Funktionen aus den Liouvilleschen A_j-, Φ_i- und Ψ_h-Funktionen beweist, daß ein Problem sicher nach der Stäckelschen Methode integrierbar ist, wenn es nach der Liouvilleschen Methode integrierbar ist. Es entsteht jetzt aber die Frage nach der Umkehrung dieses Satzes. Ich habe auch schon erwähnt, daß eine Umkehrung dieses Satzes unmöglich ist. Dies ist tatsächlich der Fall, insofern es sich um die *allgemeine* Zahl der Freiheitsgrade handelt. Aber es wird jetzt bewiesen sein, daß im Falle von *zwei* Freiheitsgraden eine Ausnahme besteht; es wird nämlich die Umkehrung des Satzes möglich und man kann sagen: jedes holonome und konservative mechanische Problem von zwei Freiheitsgraden, welches nach der Stäckelschen Methode integrierbar ist, kann man auch nach der Liouvilleschen Methode integrieren.

Zur Ableitung dieses Satzes nehmen wir also als Voraussetzung an, daß die Gleichungen (4) und (5) für $f = 2$ erfüllt sind. In diesen müssen $\varphi_{12}(q_1)$ und $\varphi_{22}(q_2)$ von Null verschieden sein; ebenso können nicht $\varphi_{11}(q_1)$ und $\varphi_{21}(q_2)$ beide zusammen verschwinden. Auf Grund der Gleichungen (3), welche man jetzt schreibt:

$$\frac{1}{[\Phi_1(q_1)+\Phi_2(q_2)]\,A_1(q_1)} = \frac{1}{\frac{1}{2}\left[\varphi_{11}(q_1) - \frac{\varphi_{21}(q_2)}{\varphi_{22}(q_2)}\,\varphi_{12}(q_1)\right]}$$

und

$$\frac{1}{[\Phi_1(q_1)+\Phi_2(q_2)]\,A_2(q_2)} = \frac{1}{\frac{1}{2}\left[-\frac{\varphi_{11}(q_1)}{\varphi_{12}(q_1)}\,\varphi_{22}(q_2) + \varphi_{21}(q_2)\right]},$$

schließt man sofort auf die Konstruktion der Liouvilleschen Φ_i- und A_h-Funktionen:

$$\Phi_1(q_1) = \mp\frac{1}{2}\cdot\frac{\varphi_{11}(q_1)}{\varphi_{12}(q_1)}, \qquad \Phi_2(q_2) = \pm\frac{1}{2}\cdot\frac{\varphi_{21}(q_2)}{\varphi_{22}(q_2)}, \tag{10}$$

$$A_1(q_1) = \mp\varphi_{12}(q_1), \qquad A_2(q_2) = \pm\varphi_{22}(q_2), \tag{11}$$

* Vgl. z. B. C. L. Charlier, Die Mechanik des Himmels. 2. Aufl., 1, 50, 1927.

** Siehe die Fußnote * S. 280.

wo überall gleichzeitig nur die oberen oder nur die unteren Vorzeichen zu nehmen sind.

Ebenso kann man durch die Vergleichung des Liouvilleschen und des Stäckelschen Ausdrucks für die potentielle Energie oder auch durch Substitution der obigen Ausdrücke (11) für $A_h(q_h) \ldots (h = 1, 2)$ in die Gleichungen (9) bekommen:

$$\Psi_1(q_1) = \mp \frac{1}{2} \cdot \frac{\psi_1(q_1)}{\varphi_{12}(q_1)}, \qquad \Psi_2(q_2) = \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{\psi_2(q_2)}{\varphi_{22}(q_2)},$$

wo ebenso im Zusammenhang mit den Gleichungen (10) und (11) immer nur die oberen oder nur die unteren Vorzeichen zu nehmen sind. Die Voraussetzung ist, daß mindestens eine von den Funktionen $\psi_1(q_1)$ und $\psi_2(q_2)$ von Null verschieden ist.

Die abgeleitete Möglichkeit der Konstruktion der Liouvilleschen A_i-, Φ_i- und Ψ_h-Funktionen $(i, h = 1, 2)$ auf Grund der Stäckelschen φ_{ik}- und ψ_h-Funktionen $(i, k, h = 1, 2)$ beweist, daß ein holonomes und konservatives mechanisches Problem von zwei Freiheitsgraden sicher nach der Liouvilleschen Methode integrierbar ist, wenn es den Stäckelschen Bedingungen für die Integration des Problems genügt.

Die Stäckelsche Methode ist also für zwei Freiheitsgrade nicht umfangreicher als die Liouvillesche, erst von drei Freiheitsgraden ab wird sie umfangreicher als die Liouvillesche Methode der Integration mechanischer Probleme.

Zagreb, August 1930.

Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie.

Von **G. Wataghin** in Turin.

(Eingegangen am 25. August 1930.)

Es wird gezeigt, daß die Ungenauigkeit der Orts- und Zeitmessungen für ein Teilchen der Masse m durch die Beziehungen:

$$\Delta q \gtrsim \frac{h}{mc}, \qquad \Delta t \gtrsim \frac{h}{mc^2}$$

begrenzt ist. Diese bilden eine neue Art von Unbestimmtheitsrelationen.

In vorliegender Arbeit wird versucht, auf Grund einer Diskussion der experimentellen Bedingungen eine neue Art von Unbestimmtheitsrelationen (im Einklang mit den bekannten Fürthschen Annahmen*) aufzustellen.

Wir beginnen mit der Betrachtung des Bohr-Heisenbergschen Experimentes der Ortsbestimmung eines freien Elektrons mittels der Beobachtung der vom Elektron gestreuten Lichtquanten, die durch ein Mikroskop auf eine photographische Platte gelangen und dort ein Beugungsbild erzeugen**.

Vom Standpunkt der Partikelvorstellung kann man bekanntlich die Messung folgendermaßen beschreiben: Eine Anzahl n von Lichtquanten von bekannter Frequenz und Richtung wird in einem Zeitintervall τ am Elektron gestreut (Comptonstreuung)***. Eine Anzahl n' von diesen gestreuten Lichtquanten gelangt durch das Mikroskop auf die Platte, wo ein Beugungsbild entsteht. Aus der Lage des Maximums des Beugungsbildes bestimmen sich die zur optischen Achse senkrechten Ortskoordinaten des Elektrons.

Bei der Diskussion der Fehlerquellen in dieser Ortsmessung muß man folgende durch die Messung hervorgerufene Störungen berücksichtigen:

1. Die durch die Beugung hervorgerufene Ungenauigkeit, welche bekanntlich

$$\Delta q \gtrsim \frac{\lambda}{\sin\varepsilon \sqrt{n'}} \tag{1}$$

beträgt ($\sin\varepsilon$ ist die „numerische Apertur" des Mikroskops).

---

* R. Fürth, ZS. f. Phys. **57**, 429, 1929; Phys. ZS. **30**, 895, 1929.

** Vgl. N. Bohr, Naturwissensch. **16**, 245, 1928 und W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. Leipzig 1930.

*** $c\tau$ kann als die Länge des korrespondierenden Wellenpakets definiert sein.

2. Die Impulsstörungen, die das Elektron bei der Streuung von n Lichtquanten infolge der Comptonrückstöße erfährt. Diese Impulsänderungen führen während der Beobachtungszeit τ zu einer Unbestimmtheit in dem Elektronenort, die

$$\Delta q = \frac{\Delta p}{m} \tau \tag{2}$$

beträgt.

Da bei jedem Comptonstoß die Impulsstörung von der Ordnung $h\nu/c$ ist, so wird (nach dem Gesetz für unabhängige Fehler*):

$$\Delta p \gtrsim \sqrt{n} \frac{h\nu}{c}$$

und

$$\Delta q \gtrsim \sqrt{n} \frac{h\nu}{c} \frac{\tau}{m}. \tag{2'}$$

Aus (1) und (2) folgt (durch Multiplikation):

$$\Delta q^2 \gtrsim \sqrt{\frac{n}{n'}} \cdot \frac{1}{\sin \varepsilon} \cdot \frac{h}{m} \cdot \tau. \tag{3}$$

Also muß man, um Δq unter jede Grenze verkleinern zu können, auch τ gegen Null herabsetzen, da offenbar $\sqrt{\frac{n}{n'}} \frac{1}{\sin \varepsilon} \geqq 1$ ist. Das heißt, daß eine genaue Lokalisierung eines Elektrons im Raume notwendigerweise mit einer Lokalisierung in der Zeit (τ = Beobachtungszeit) verbunden sein muß. Dieser Befund steht im besten Einklang mit den Grundprinzipien der Relativitätstheorie und konnte auch gefordert werden.

3. Aus Obigem folgt, daß das Licht, welches das Mikroskop durchsetzt, (vom Standpunkt der Wellenvorstellung betrachtet) nicht monochromatisch sein kann, weil der auf das Elektron einfallende Wellenzug von endlicher Länge $c\tau$ ist**. Darum wird die Frequenz ν um den Betrag

$$\Delta \nu \sim \frac{1}{\tau} \tag{4}$$

unsicher.

Aus (2') folgt aber, daß

$$\Delta q \gtrsim \sqrt{n} \frac{h \Delta \nu}{c} \frac{\tau}{m} \tag{5}$$

---

* Vgl. W. Heisenberg, a. a. O. S. 17

** Der wahre Grund hierzu liegt in der Unbestimmtheitsrelation für die Energie und die Zeit. Man kann nicht in der Weise experimentieren, daß ein Lichtquant von bekannter Frequenz das Elektron in einem bestimmten Zeitpunkt stößt.

und folglich, wegen (4):

$$\Delta q \gtrsim \sqrt{n}\,\frac{h}{mc}. \tag{6}$$

Nun ist n (per definitionem) eine ganze Zahl. Es folgt hieraus die Unbestimmtheitsrelation:

$$\Delta q \gtrsim \frac{h}{mc}. \tag{I}$$

Für das Elektron und das Proton ergibt sich bzw.:

$$(\Delta q)_{\text{El.}} \gtrsim 2 \cdot 10^{-10}\,\text{cm}, \quad (\Delta q)_{\text{Pr.}} \gtrsim 10^{-13}\,\text{cm}.$$

Eine ganz analoge Ableitung von (1) kann auch in anderen in der Literatur zitierten Fällen der Ortsmessung durchgeführt werden*.

Man ersieht nun leicht, daß auch die zeitliche „Lokalisierung" der Ortsmessung durch eine Unbestimmtheitsrelation begrenzt ist. Es erhellt zunächst, daß bei dem erörterten Mikroskopversuch gilt: $\Delta t \gtrsim \tau$. Aber τ kann beliebig klein gewählt sein. Doch muß man, um das Moment des Streuvorgangs genau bestimmen zu können, einerseits den Zeitpunkt der Absorption des gestreuten Lichtquants auf der Platte messen und andererseits die Lage des Elektrons in bezug auf den Meßapparat kennen. Diese letztere Kenntnis ist mit der Unsicherheit (I) behaftet und bedingt daher notwendigerweise eine Unbestimmtheit in der Zeitmessung von der Ordnung: $\Delta q/c$. Folglich gilt

$$\Delta t \gtrsim \frac{h}{mc^2}. \tag{II}$$

Wir vermuten, daß auch für die Komponenten des Impulsenergievektors des Teilchens gewisse zu (I) analoge Unbestimmtheitsrelationen gelten sollen.

Eine erste Folgerung aus den Unbestimmtheitsrelationen (I) und (II) betrifft die bekannte Schwierigkeit der unendlichen Eigenenergie des Elektrons. Man wird geneigt, dem Elektron eine räumliche Ausdehnung zuzuschreiben, welche von der Ordnung $(h/mc)^3$ sein kann**.

Turin, August 1930.

Anmerkung bei der Korrektur. Gegen die oben erörterte Herleitung von (I) könnte man zunächst noch einige Einwände erheben. So könnte man denken, daß die Frequenz ν des gestreuten Lichtquants beim Auf-

* Wie wir es in einer bald erscheinenden Abhandlung zeigen werden.

** Mithin fällt diese Schwierigkeit fort. Bestände aber die Beziehung (I) nicht, so könnte man von einer räumlichen Ausdehnung nicht sprechen.

treffen auf die Platte bestimmt sein kann. Somit wäre die Unsicherheit (4) vermieden. Dieser Einwand ist aber unhaltbar, da bekanntlich bei einer genauen Diskussion des Versuchs eine präzise Trennung der Beobachtungsmittel von dem zu beobachtenden System notwendig ist und eine solche Teilung dank der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelationen jedenfalls zu (I) führt.

Will man z. B. die gestreuten Lichtquanten als Versuchsmittel und das Elektron als beobachtetes System betrachten, so muß man mit dem ganzen Frequenzbereich des einfallenden Wellenpakets rechnen, und die Unsicherheit (4) ist dann nicht zu umgehen (wie aus der völligen Äquivalenz der Wellen- und Partikelvorstellung leicht zu ersehen ist).

Rechnet man die Lichtquanten zum System, so ist es wohl zulässig, die Frequenz des gestreuten Lichtquants durch eine geeignete Versuchsanordnung bestimmt zu denken. Dies wird jedoch nichts zur Umgehung der Beziehung (I) beitragen*. Denn die Frequenzmessung bringt notwendigerweise eine neue Ungenauigkeit Δt in der zeitlichen Lokalisierung der Ortsmessung mit sich, und es gilt $\Delta \nu \cdot \Delta t \gtrsim 1$. Man muß dann in die Gleichungen (2) bis (5) Δt anstatt τ einsetzen. Dann kommt man wieder zu (I). Auch hilft es nichts, den Zeitpunkt des Streuvorgangs mittels der Kenntnis des Moments der Aussendung des Wellenpakets bestimmt zu denken, da die Ortsmessung nur nach der Registrierung des Streuprozesses (etwa durch Absorption des gestreuten Lichtquants) als eine „Anfangsbedingung" benutzt werden kann. Die Relationen (I) und (II) brauchen offenbar nicht für die Vergangenheit zu gelten.

* Vgl. W. Heisenberg, a. a. O., S. 16.

Untersuchungen über den Ramaneffekt an Kristallen.

Von **Clemens Schaefer, Frank Matossi** und **Hubert Aderhold** in Breslau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1930.)

Es werden die Ramanspektra verschiedener Kristalle mit XY_3-Ionen (Carbonate, Nitrate und andere) sowie XY_4-Ionen (Sulfate, NH_4Cl und andere) aufgenommen und die Ergebnisse im Hinblick auf die Ultrarotuntersuchungen diskutiert. Bei den Vertretern der XO_3-Gruppe tritt überall die inaktive Frequenz dieser Gruppe intensiv auf, dagegen fehlt fast immer die Eigenschwingung parallel zur Achse wegen der Kraftsymmetrie dieser Schwingung. Die Ergebnisse der Ultrarotforschung können zum Teil erweitert und berichtigt werden. Bei der XY_4-Gruppe findet man im wesentlichen vier Ramanfrequenzen, wovon zwei inaktiven Frequenzen entsprechen. Bei NH_4Cl ergibt sich nur eine Ramanfrequenz. Bei Gips tritt überdies ein Dublett, aus zwei scharfen Linien bestehend, auf, die dem Kristallwasser angehören.

§ 1. Vor Jahresfrist berichteten wir in einer vorläufigen Mitteilung* über einige Messungen des Ramaneffektes an Kristallen. Die Versuche sind in der Zwischenzeit fortgesetzt worden, und zwar haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Kristalle der XY_3- und der XY_4-Radikale im Zusammenhang zu untersuchen. Die Kristalle dieser beiden Radikalgruppen sind von Schaefer** und seinen Mitarbeitern auch im ultraroten Spektrum eingehend untersucht worden; es war daher von Interesse, zu prüfen, wie die Ergebnisse des Ramaneffektes sich zu denen der Ultrarotanalyse verhalten, und besonders, inwiefern der Ramaneffekt imstande ist, uns Kenntnisse zu vermitteln, die die Ultrarotforschung bisher nicht oder nur unvollständig liefern konnte.

Von der XY_3-Gruppe wurden untersucht: die Carbonate, Nitrate, Chlorate und Bromate; deren komplexe Ionen sind durch Röntgen- und Ultrarotspektroskopie ihrer Struktur nach bekannt. Die O-Atome liegen an den Ecken eines Dreiecks, in dessen Schwerpunkt das C-, N-, Cl- oder Br-Atom liegt. Ist das Dreieck gleichseitig, so kommen dieser Gruppe vier „innere" Eigenschwingungen zu, von denen eine inaktiv ist. Bei den Carbonaten und Nitraten (Ultrarotes Spektrum, S. 340ff.) konnte die Lage aller vier Frequenzen — auch die der inaktiven — im Spektrum bereits bestimmt werden.

---

* Cl. Schaefer, F. Matossi, H. Aderhold, Phys. ZS. **30**, 581, 1929.

** Vgl. Schaefer-Matossi, Das ultrarote Spektrum. S. 324ff. Berlin 1930. (später zitiert als „Ultrarotes Spektrum").

Die XY_4-Ionen haben tetraedrische Gestalt; ist das Tetraeder regulär, so hat die Gruppe ebenfalls vier Eigenschwingungen, und zwar sind davon zwei optisch-aktiv und zwei optisch-inaktiv. Wir untersuchten Sulfate, Selenate, Phosphate und das positive NH_4-Radikal. Bei allen hatte die Ultrarotanalyse nur die beiden aktiven Eigenfrequenzen bestimmen können (Ultrarotes Spektrum, S. 332).

Über die Versuchsanordnung hatten wir seinerzeit das Nötige mitgeteilt. Am Spektrographen war insofern eine Änderung vorgenommen worden, als das zweite dispergierende Prisma durch ein anderes mit stärkerer Dispersion ersetzt werden konnte. Auf der photographischen Platte maß das sichtbare Spektrum jetzt 63 mm (vorher 38 mm). In der Gegend der violetten Hg-Linie 4077,8 Å ergab sich eine Auflösung von

$$1 \text{ mm} = 13 \text{ Å}.$$

Die größere Auflösung gestattete eine genauere Bestimmung der Ramanfrequenzen und brachte den weiteren Vorteil mit sich, daß der kontinuierliche Untergrund des Hg-Bogenlichtes sich auf der Platte weniger bemerkbar machte. Infolgedessen konnten verschiedene schwache Linien des Ramanspektrums, die uns vorher entgangen waren, neu gefunden werden. Als Spaltbreite wurde 0,03 mm gewählt, als Plattenmaterial Ilfords-Golden-Iso-Zenith-Platte verwendet. Die meisten Aufnahmen wurden auf einem Koch-Goosschen Registrierphotometer* registriert.

§ 2. Die CO_3-Gruppe. Von Carbonaten wurden untersucht:

1. Kalkspat ($CaCO_3$, hexagonal),
2. Aragonit ($CaCO_3$, rhombisch),
3. Magnesit ($MgCO_3$, hexagonal),
4. Cerussit ($PbCO_3$, rhombisch).

Außerdem war eine Untersuchung von Northupit ($NaCl \cdot MgCO_3 \cdot Na_2CO_3$, regulär) beabsichtigt, der als Kristallpulver zur Verfügung stand. Er war künstlich von Prof. Weigel, Marburg, hergestellt und von diesem freundlichst überlassen worden. Es wurde die von Menzies** und Bär*** vorgeschlagene Methode angewendet, doch konnte wegen der außerordentlichen Feinheit der Northupitkriställchen kein Ergebnis erzielt werden.

1. Kalkspat. Das Ramanspektrum von Kalkspat ist an mehreren Kristallen aufgenommen worden. Bei dem größten Kristall, einem klaren

* Das Photometer war von dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft dem Institut (Frl. Dr. H. Kohn) zur Verfügung gestellt.

** A. C. Menzies, Nature **124**, 511, 1929; Trans. Faraday Soc. 1929, S. 836.

*** R. Bär, Nature **124**, 692, 1929.

Rhomboeder isländischen Doppelspats von 40 mm Kantenlänge, genügte eine Belichtung von wenigen Stunden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Kalkspat. 4 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie Bez.	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	R_1	4718,5	5,75	sehr schwach	
	R_2	4649,7	6,96	„ „	
	R_3	4575	9,19	„ stark	
	R_4	4498,5	13,99	schwach	
	R_5	4412,6	35,6	stark	breit
	R_6	4388,7	65,1	„	
	R_7	4329,6	65,07	mittelstark	anti-Stokes
	R_8	4306	35,7	„	„
4347,6	R_9	4562,5	9,2	schwach	
4338,5	R_{10}	4554,2	9,16	schwach	
4077,8	R_{11}	4267,2	9,18	stark	
	R_{12}	4125,6	35,2	schwach	
4046,8	R_{13}	4296,4	9,96	sehr schwach	
	R_{14}	4233	9,19	„ stark	
	R_{15}	4167,5	13,97	schwach	
	R_{16}	4093,3	35,5	stark	breit
	R_{17}	4072,1	65,1	„	
	R_{18}	4021,8	65,1	mittelstark	anti-Stokes
	R_{19}	4001,3	35,6	„	„

Das Ramanspektrum von Kalkspat ist in der Zwischenzeit noch von J. Cabannes* und von H. Nisi** untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Autoren stimmen mit denen der obigen Tabelle gut überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Cabannes	Nisi	Verfasser
65,1 μ	64,56 μ	65,1 μ
35,5	35,51	35,6
14,02	14,08	13,98
9,21	9,23	9,19
6,98	6,96	6,96
5,72	5,74	5,75

* J. Cabannes, Trans. Faraday Soc. 1929, S. 820.
** H. Nisi, Proc. Imp. Acad. Tokyo **5**, 127, 1929.

Ein Triplett im langwelligen Gebiet bei 68 μ, 65,9 μ, 62 μ, das Wood* angegeben hat, konnte nicht bestätigt werden; die Linie 65,1 μ zeigte keinerlei Andeutung von Struktur. Eher könnte bei der stark verbreiterten Linie 35,5 μ eine Aufspaltung vorhanden sein.

Als gesichertes Ergebnis kann das Auftreten der Eigenschwingungen 65 μ, 35,5 μ, 14 μ, 9,2 μ, 6,96 μ, 57,4 μ im Ramanspektrum des Kalkspats angesehen werden. Der Vergleich mit den Resultaten der Ultrarotspektroskopie ist seinerzeit von uns schon im einzelnen durchgeführt worden. Es sei noch einmal folgendes betont: Die Ultrarotforschung hat die Lage der äußeren Schwingungen zu

$$28\,\mu,\quad 30\,\mu,\quad 55\,\mu \text{ (nur angedeutet)},\quad 94\,\mu$$

gefunden, so daß mit dem Ramanspektrum auf den ersten Blick keine Übereinstimmung vorhanden zu sein scheint. R. Langer** hat auf Grund ähnlicher anscheinender Diskrepanzen bei CCl_4 die Auffassung vertreten, daß den Ramanlinien jenseits 20 μ keine Ultrarotfrequenz entspricht, sondern daß ihnen Differenzen von Grundfrequenzen entsprechen. Daß diese Auffassung aber nicht zutreffend ist, konnte Schaefer*** gerade bei CCl_4 und den übrigen Tetrachloriden zeigen, indem er aus den vier durch den Ramaneffekt bestimmten Grundfrequenzen das ganze beobachtete ultrarote Absorptionsspektrum mit außerordentlicher Genauigkeit darstellte. Hier, bei den langwelligen Eigenschwingungen von Kalkspat, muß berücksichtigt werden, daß die langwelligen Ultrarotwerte von Reflexionsmessungen stammen, wobei bis 30 μ spektroskopisch und von da ab mit Reststrahlen gearbeitet wurde. Besonders die diskreten, im Spektrum recht spärlich verteilten Reststrahlenwellenlängen mit Lücken $> 10\,\mu$ bedingen eine relativ große Unsicherheit in den Wellenlängenangaben. Försterling**** hat überdies gezeigt, daß jedes starke Reflexionsmaximum λ_R gegenüber dem Werte der Eigenschwingung λ_0 nach kleineren Wellen verschoben ist, d. h. also

$$\lambda_0 > \lambda_R.$$

Diese Verschiebung kann recht beträchtliche Werte annehmen; für Steinsalz und Sylvin errechnete Försterling z. B. $(\lambda_0 - \lambda_R) \sim 15\,\mu$. Man kann danach sehr wohl, ohne den Tatsachen Zwang anzutun, die Ramanlinien 35,5 und 65 μ mit den Rubensschen Werten 28 μ, 30 μ und 55 μ identifizieren. Im Ramanspektrum fehlt dann nur die Eigenfrequenz 94 μ.

* R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.
** R. Langer, Nature **123**, 345, 1929.
*** Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.
**** K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 577, 1920; vgl. T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 1, 1912.

Wie schon bemerkt, ist die Ramanbande bei 35,5 μ sehr kräftig und breit. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sie ein Dublett ist, dann wäre die Übereinstimmung noch besser.

Die *inneren* Schwingungen, die Schaefer, Bormuth und Matossi* im ultraroten Spektrum bei

$$\lambda_1 = 7{,}0\,\mu,\ \lambda_0 = 9{,}10\,\mu \text{ (inaktiv)},\ \lambda_3 = 11{,}38\,\mu,\ \lambda_2 = 14{,}16\,\mu$$

fanden, liegen im Ramaneffekt bei denselben Wellenlängen. Der Ansicht von Cabannes, l. c., die Ramanlinie bei 6,96 μ sei als Oktave der bei 14 μ zu erklären, können wir nicht beitreten. Die Intensität der 14 μ-Ramanlinie ist viel zu gering, um eine Oktave meßbarer Intensität zu ermöglichen. Es ist auch natürlicher, das Auftreten der Ramanlinie auf die erste Eigenschwingung bei 7 μ zurückzuführen. Es fehlt dann im Ramanspektrum nur die 11 μ-Schwingung. Die Annahme, daß dieses Ausfallen durch eine Polarisationserscheinung bedingt sein könnte (die Schwingung bei 11 μ ist dem a. o. Strahl zugeordnet), ist durch später zu besprechende Versuche widerlegt. Eine einleuchtende Erklärung liefert zurzeit nur die Symmetriebetrachtung nach Schaefer**. Die 11 μ-Schwingung des CO_3-Ions ist von allen vier inneren Eigenschwingungen die kraftsymmetrischste, die inaktive 9,1 μ-Schwingung, die einer Pulsation der O-Atome gegen das C-Atom entspricht, die unsymmetrischste. Die Aufnahmen von Kalkspat bestätigen diese Betrachtungsweise durchaus, denn 11 μ tritt gar nicht auf, 9,1 μ ist die bei weitem stärkste verschobene Linie des Streuspektrums.

Von großem Interesse erscheint uns die Ramanfrequenz bei 5,7 μ, die bei den anderen Autoren bisher wenig Beachtung gefunden hat. Sie identifizieren wir mit der Kombinationsfrequenz

$$\nu' = \nu_2 + \nu_0; \quad \begin{pmatrix} \lambda_2 = 14{,}16\,\mu \\ \lambda_0 = 9{,}1\ \mu \end{pmatrix},$$

die im Ultrarot bei 5,52 μ auftritt. Die kleine zahlenmäßige Abweichung mag auf eine Verstimmung zurückzuführen sein. Da beide Grundfrequenzen im Ramanspektrum auftreten und eine davon außerordentlich stark, so ist diese Deutung wohl die nächstliegende. Hier hätten wir einen der wenigen Fälle, wo im Ramanspektrum eine Kombinationsschwingung nachgewiesen werden kann, doch bedürfte eine sichere Aussage hierüber erst noch weiterer experimenteller Untersuchungen.

---

* Cl. Schaefer, C. Bormuth, F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926.
** Cl. Schaefer, ebenda **54**, 153, 1929.

Das Ramanspektrum von Kalkspat wurde auch bei erhöhter Temperatur beobachtet, was in der Weise geschah, daß die Bestrahlung ohne Wasserkühlung erfolgte. Hierdurch erhitzte sich der Kristall und hielt sich dann auf einer konstanten Temperatur von 110° C. Gegenüber den bei Zimmertemperatur aufgenommenen Spektren trat noch eine neue Linie bei

$$\lambda = 4162{,}1 \text{ Å}$$

auf, allerdings von geringer Intensität. Sie ist ein anti-Stokesscher Trabant zur blauen Hg-Linie 4358,6 Å und entspricht der Wellenlänge 9,2 μ. Das ist im Einklang mit den quantentheoretischen Vorstellungen über den Ramanprozeß und in einem ähnlichen Falle schon von Landsberg und Mandelstam* gefunden worden.

2. Aragonit. Die andere Modifikation von $CaCO_3$, die untersucht wurde, war Aragonit, der rhombisch kristallisiert. Es stand uns eine ganz klare, gelbliche sechskantige Säule von 10 mm Höhe zur Verfügung, die bei Dr. Steeg & Reuter allseitig poliert worden war. Die Untersuchung bot besonderes Interesse, weil Rubens und Liebisch bei Aragonit ein ähnliches Schwingungsspektrum im Ultrarot festgestellt haben wie bei Kalkspat (Ultrarotes Spektrum, S. 340). Für die Untersuchung des Ramanspektrums besaß der Aragonitkristall leider einen nicht zu beseitigenden Nachteil: er fluoreszierte im ganzen Spektralgebiet > 600 mμ; das Maximum der Fluoreszenz lag bei etwa 450 mμ, sie überdeckte das Ramanspektrum stark. Trotzdem konnten einige Ramanlinien sicher festgestellt und ausgemessen werden.

Aragonit. 30 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie		Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität
	Bez.	λ in Å		
4358,6	R_1	4575,3	9,21	schwach
	R_2	4388,0	65,5	„
4046,8	R_3	4072,3	64,8	schwach
	R_4	4232,8	9,2	„

Soweit dieses spärliche Resultat überhaupt einen Schluß zuläßt, kann behauptet werden, daß Kalkspat und Aragonit dasselbe Ramanspektrum aufweisen. Für die inneren Schwingungen ist das natürlich und steht im Einklang mit den Ergebnissen der Ultrarotforschung.

* G. R. Landsberg u. L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **58**, 250, 1929.

Für die äußeren Schwingungen haben sich, je nach den verschiedenen Achsenrichtungen des Kristalls, folgende Reflexionsmaxima ergeben:

a-Richtung 36 μ, 50 μ, 100 μ*,
b- und c-Richtung 34 μ, 50 μ, 88 μ.

Das Maximum bei 50 μ betrachten Rubens und Liebisch als wahrscheinlich, wenn auch durch ihre Messungen nicht sichergestellt. Es ist das einzige, das mit der Ramanlinie bei 65 μ identifiziert werden kann, so daß seine Existenz durch den Ramaneffekt wohl sichergestellt ist. Der Nachweis einer Ramanlinie bei 35 μ für Aragonit, wie sie nach der Identität mit dem Kalkspatspektrum zu erwarten ist, war uns nicht möglich, da die Fluoreszenz des Aragonits eine genaue Feststellung verhinderte. Es ist aber durchaus möglich, daß der Nachweis bei einem geeigneteren Kristall gelingt.

3. Magnesit. Ein geringes Resultat lieferte auch die Untersuchung von *Magnesit*. Das zur Verfügung stehende Kriställchen war ein Rhomboeder mit 4 mm Kantenlänge, gelblich mit weißen Flocken, so daß es nur durchscheinend war. Im Streuspektrum war schwach ein einziges Linienpaar

Magnesit. 25 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie		Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität
	Bez.	λ in Å		
4358,6	R_1	4577,2	9,12	schwach
4046,8	R_2	4234,4	9,11	"

angedeutet. Die Auswertung ergab die optisch-inaktive Eigenfrequenz $\lambda_0 = 9{,}12\,\mu$. Schaefer, Bormuth und Matossi, l. c. haben sie aus dem Absorptionsspektrum zu 9,39 μ berechnet. Dieser Wert liegt zweifellos zu hoch; er konnte damals nicht genauer berechnet werden, weil eine vorhandene Verstimmung nicht abgeschätzt werden konnte. Wir wissen, daß die inneren Schwingungen des komplexen Kations von dem positiven Metallion sehr wenig beeinflußt werden. Soweit eine Beeinflussung vorhanden ist, erfolgt sie in dem Sinne, daß bei gleichem Kation die innere Frequenz mit wachsender Masse des Anions kleiner wird. Die Wellenlänge der Eigenfrequenz wird also größer, wenn sich das Ion mit einem schwereren Metall verbindet. Bei den Massenverhältnissen

$$Mg : Ca = 24{,}36 : 40$$

* Im großen und ganzen ist dies auch dasselbe Spektrum wie beim Kalkspat, nur entsprechend der geringeren Symmetrie der Kristallstruktur durch Aufspaltung von Eigenschwingungen kompliziert.

liefert damit der Ramaneffekt den richtigen Gang des Frequenzverhältnisses

$$CaCO_3 = 9{,}2\,\mu, \quad MgCO_3 = 9{,}12\,\mu.$$

4. Cerussit. Das Wachsen der Wellenlängen der inneren Schwingungen infolge der Bindung desselben Kations an ein anderes Anion konnte noch sehr schön bei *Cerussit* beobachtet werden. Pb hat das Atomgewicht 207. Die inneren Schwingungen sind daher schon um einige Zehntel μ nach längeren Wellen verschoben, wie es bei den Ultrarotmessungen von Schaefer, Bormuth und Matossi sich zeigte. Für die äußeren Schwingungen, die direkt durch die Masse des Metallions bestimmt werden, sind die Wellenlängenverschiebungen sogar sehr beträchtlich. Der untersuchte Kristall war eine wasserklare dreieckige Platte mit 15 mm Kantenlänge und 5 mm stark. Er war von Dr. F. Krantz in Bonn bezogen und von Dr. Steeg & Reuter, Bad Homburg, poliert worden.

Cerussit. 50 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie Bez.	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	R_1	4658	6,78	mittelstark	Dublett
	R_2	4634	7,34	"	"
	R_3	4568	9,51	sehr stark	
	R_4	4392,5	56,5	schwach	
	R_5	4386,7	68	"	
	R_6	4381,3	84,5	"	
	R_7	4378	98,3	"	
	R_8	4372,7	135,2	stark	
	R_9	4369,9	168,5	"	
	R_{10}	4330,8	67,9	sehr schwach	anti-Stokes
	R_{11}	4325,4	56,8	" "	"
4077,8	R_{12}	4261,6	9,47	mittelstark	
	R_{13}	4090,2	134,5	schwach	
	R_{14}	4087,8	166,7	"	
4046,8	R_{15}	4304,3	6,77	mittelstark	Dublett
	R_{16}	4283,6	7,32	"	"
	R_{17}	4227,5	9,47	sehr stark	
	R_{18}	4070,6	69	schwach	
	R_{19}	4066,1	85,2	"	
	R_{20}	4063,6	98	"	
	R_{21}	4059	135	stark	
	R_{22}	4056,5	169	"	
	R_{23}	4037	169	mittelstark	anti-Stokes
	R_{24}	4035	136	"	"
	R_{25}	4030,4	99	schwach	"
	R_{26}	4027,5	85	"	"

Die langwelligen Ramantrabanten der violetten Hg-Linie 4046,8 Å lassen sich sehr schön in der beigegebenen Registrierkurve (Fig. 1) übersehen.

Das linienreiche Ramanspektrum von Cerussit liefert, wie die Auswertung zeigt, folgende Eigenfrequenzen:

innere: 9,5 μ, 7,84 μ, 6,78 μ,
äußere: 56,5 μ, 68,5 μ, 85 μ, 98,5 μ, 135 μ, 169 μ.

Im Ultrarotspektrum wurde gemessen:

innere Schwingungen: 7,06 μ, 7,28 μ, (10,10 μ), 12 μ, 15 μ,
äußere Schwingungen: 64 μ, 94 μ.

Wir betrachten zunächst die äußeren Schwingungen; hierzu bemerken Rubens und Liebisch: „Es ist wahrscheinlich, daß das breite Reflexionsmaximum bei 64 μ bei feinerer spektraler Zerlegung sich in mehrere Maxima spalten würde. Weiter besitzt Cerussit, wie die meisten übrigen Bleisalze, von 100 bis 300 μ ein sehr hohes Reflexionsvermögen." Mit Rücksicht auf die bereits erwähnte Frequenzverschiebung zwischen Eigenschwingung und Reflexionsmaximum können wir hier vollständige Übereinstimmung zwischen Raman- und Ultrarotspektrum konstatieren. Die Ultrarotfrequenz 64 μ entspricht dem Ramandublett 68,5 μ, 56,5 μ und ist tatsächlich aufgespalten, wie Rubens und Liebisch vermuteten. Auch die dem Reflexionsmaximum 94 μ entsprechenden Ramanlinien 85 μ und 98,5 μ zeigen, daß dieses Maximum doppelt ist. Die sehr starken Dublettlinien bei 135 μ und 169 μ erklären, warum in dem langwelligsten Gebiet Cerussit so stark reflektiert. Hier liegt seine äußerste Eigenfrequenz, wie wir jetzt schließen können. Dabei zeigt sich, daß wenige Ramanaufnahmen von 50 Stunden Exposition genügen, in weit vollständigerer Weise die Eigenfrequenzen des Kristallgitters zu bestimmen, als es den mühsamen Re-

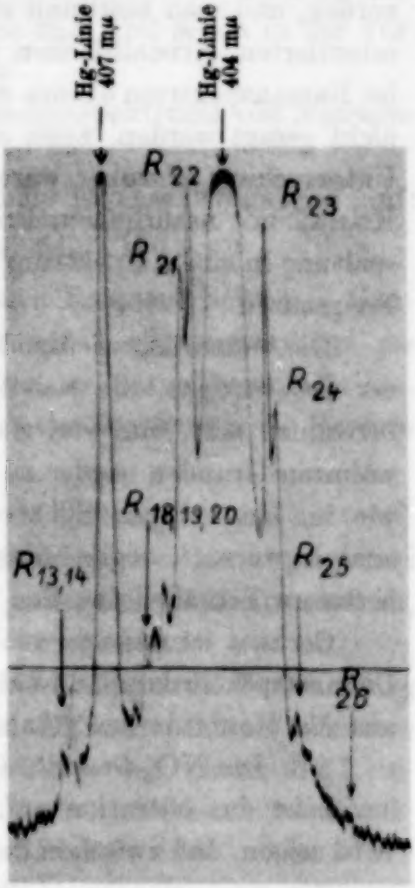


Fig. 1. Cerussit.

flexionsmessungen von Rubens und Liebisch gelang. Im langwelligsten Gebiet standen ihnen ja nur die mittels der Quarzlinsenmethode ausfiltrierte Strahlung des Auerbrenners bei 100 μ und der Quecksilberlampe bei 300 μ zur Verfügung, so daß die Bestimmung des Frequenzdubletts 135 μ, 165 μ ganz unmöglich war. Aber auch im Gebiet $> 100\,\mu$ ist der Ramaneffekt zuverlässiger und ertragreicher.

Erst im kurzwelligen Gebiet zeigt sich die Ultrarotspektroskopie überlegen, die hier die inneren Frequenzen und ihre Kombinationen bis zur dritten Ordnung erfassen konnte. Der Ramaneffekt liefert nur zwei Grundfrequenzen.

Die Frequenz bei 7 μ ergibt sich in den beiden Spektren als Dublett; die geringen Abweichungen in den Zahlen bedürfen keiner Diskussion. Die Aufspaltung im Ultrarot geht auf die Verzerrungen des CO_3-Gitters zurück, und man bestimmt sie, indem man linear polarisiertes Licht an den orientierten Kristallflächen reflektiert. Ob die Aufspaltung der Linien im Ramanspektrum ebenso zu erklären ist, kann heute mit Sicherheit noch nicht gesagt werden, wenn es auch wahrscheinlich ist; eine experimentelle Untersuchung hierüber wäre sehr wünschenswert. Der am unorientierten Kristall mit natürlichem Primärlicht erzielte Ramaneffekt liefert die Aufspaltung in einem Spektrum zugleich. Das gilt sowohl für innere wie äußere Frequenzen.

Die andere kurzwellige Ramanlinie ist wieder die inaktive Schwingung der CO_3-Gruppe, die sich im Ultrarot nur indirekt aus Kombinationen berechnen läßt, und von Schaefer und Mitarbeitern aus den bereits erwähnten Gründen wieder zu hoch bestimmt wurde. Der Ramaneffekt, der wie im langwelligen Spektrum da ergänzend eingreift, wo die Ultrarotanalyse versagt, ergibt diese Frequenz zu 9,5 μ. Dieser Wert steht in besserem Verhältnis zu den Zahlen der anderen Grundfrequenzen.

Cerussit ist danach wohl eins der besten Beispiele, um zu zeigen, daß Ultrarotspektroskopie und Ramanspektrum erst in gegenseitiger Ergänzung uns die Kenntnis des gesamten Schwingungsspektrums vermitteln.

§ 3. Die NO_3-Gruppe. Ganz ähnliche Schwingungen wie das Carbonation weist das Nitration auf. Schaefer und Schubert* konnten schon 1916 zeigen, daß zwischen den inneren Schwingungen dieser beiden Kristallgruppen eine vollständige Analogie besteht. Bei diesen Ionen denken wir uns, wie schon gesagt, die konstituierenden Atome in einem annähernd gleichseitigen Dreieck angeordnet (vgl. S. 289). Aus den mechanischen

* Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916; Cl. Schaefer u. C. Bormuth, ZS. f. Phys. **62**, 508, 1930.

Schwingungen dieses Systems lassen sich die ultraroten Eigenfrequenzen explizit berechnen, was Brester* und Kornfeld** zuerst durchgeführt haben. Kornfeld erkannte auf diesem Wege als erster, daß neben den damals bekannten Ultrarotschwingungen eine vierte, optisch-inaktive Schwingung vorhanden sein müsse.

Zum NO_3-Ion kommen wir, indem wir das C-Atom durch das N-Atom ersetzen. Da sich die Massen

$$C : N = 12 : 14$$

verhalten, müssen die entsprechenden Frequenzen kleiner sein. Es sind also bei den Nitraten vier Grundschwingungen zu erwarten, die alle etwas langwelliger sind als die analogen bei den Carbonaten. Das bestätigte die Ultrarotforschung, das bestätigt heute der Ramaneffekt. Die Nitratgruppe wurde von uns an Salpetersäure, an kristallinem $NaNO_3$ und $Ba(NO_3)_2$ untersucht; die Ergebnisse wurden zum Teil schon in der vorläufigen Mitteilung (l. c.)*** bekanntgemacht.

1. Natriumnitrat. Die Auswertung des Ramanspektrums von *Natriumnitrat* zeigt folgende Tabelle.

Es treten demnach bei $NaNO_3$ folgende Eigenschwingungen auf:

$$5{,}99\,\mu,\ 7{,}2\,\mu,\ 9{,}35\,\mu,\ 13{,}75\,\mu,\ 54\,\mu,\ 105\,\mu.$$

R. Bär (l. c.) hat an Kristallpulver die inaktive Frequenz bei $9{,}3\,\mu$, Gerlach**** bei $9{,}36\,\mu$ gefunden. Krishnamurti†, der neuerdings die Untersuchungsmethode mittels Kristallpulver so vervollkommnet hat, daß sie jetzt eine weitgehende Anwendung gestattet, bestimmte die Ramanfrequenzen bei

$$7{,}23\,\mu,\ 9{,}38\,\mu,\ 13{,}98\,\mu,\ 54{,}29\,\mu.$$

Die Werte stimmen gut mit den unsrigen überein. Bei Krishnamurti fehlt nur die langwellige Ramanlinie bei $105\,\mu$, die aber durchaus reell ist, wie die in Fig. 2 wiedergegebene Photometerkurve zeigt.

Für die inneren Schwingungen ist gegenüber Kalkspat die Verschiebung nach längeren Wellen erfüllt. Raman- und Ultrarotspektrum stimmen auch sonst gut überein. Die Linie $5{,}99\,\mu$ erklären wir wieder als Kombinationsfrequenz

$$\nu' = \nu_0 + \nu_2 \begin{pmatrix} \lambda_0 = 9{,}35\,\mu \\ \lambda_2 = 13{,}75\,\mu \end{pmatrix}$$

---

* I. C. Brester, ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924.
** H. Kornfeld, ZS. f. Phys. **26**, 205, 1924.
*** Vgl. auch Cl. Schaefer, Trans. Faraday Soc. 1929, S. 852.
**** W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930.
† P. Krishnamurti, Ind. Journ. of Phys. **5**, 1, 1930.

Natriumnitrat. 18 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie Bez.	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	R_1	4699,5	5,99	sehr schwach	
	R_2	4638,5	7,21	stark	
	R_3	4571,4	9,36	sehr stark	
	R_4	4501	13,77	schwach	
	R_5	4394,3	53,8	stark	
	R_6	4323,9	54,2	schwach	anti-Stokes
4347,6	R_7	4559,5	9,35	schwach	
4338,5	R_8	4550,4	9,23	schwach	
4077,8	R_9	4264,4	9,32	mittelstark	
4046,8 *	R_{10}	4287,6	7,20	stark	
	R_{11}	4229,9	9,35	sehr stark	
	R_{12}	4169,8	13,72	schwach	
	R_{13}	4062,5	104,8	„	
	R_{14}	4031,3	105,3	sehr schwach	anti-Stokes
	R_{15}	4017,1	54,7	schwach	„

im Ultrarot zu 5,6 μ gemessen. Wie im Kalkspat- oder den anderen CO_3-Spektren fehlt auch hier eine Ramanlinie, die der symmetrischen Schwingung $\lambda_3 = 12\,\mu$ entspräche. Das Ausfallen ist wie dort zu erklären. Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien sind i. A. bei den Nitraten wie bei den Carbonaten; die 7 μ-Linie ist stark, wie wir es bei Cerussit, dagegen nicht bei Kalkspat beobachten konnten; die inaktive 9,35 μ-Linie, im Ultraroten zu 9,5 μ berechnet, ist wie üblich die intensivste; die 13,7 μ-Linie schwach wie bei Kalkspat.

Als äußere Schwingungen finden wir bei $NaNO_3$ im Ramanspektrum 54 μ und 105 μ. Der Vergleich mit den Messungen von Rubens und Liebisch, die 46 μ und 110 μ lieferten, zeigt eine hinreichende Übereinstimmung, was Anzahl und Wellenlänge anbetrifft.

2. Baryumnitrat. Neben Natronsalpeter wurde *Baryumnitrat* untersucht. Das sehr kleine Kriställchen ließ nur eine geringe Ausbeute zu. Es ergab sich allein die optisch-inaktive Schwingung bei 9,56 μ. die gegenüber Natronsalpeter um 0,2 μ nach längeren Wellen verschoben ist. Hierin macht sich wieder die Bindung von NO_3 an das schwerere Baryum bemerkbar.

---

* Im Streuspektrum *scheint* der Ramantrabant dieser Linie, der einer Eigenfrequenz von 54 μ entspricht, zu fehlen. Das liegt aber nur daran, daß er in den Bereich der Hg-Linie 4077,8 fällt.

Gerlach (l. c.) findet ebenfalls 9,55 μ. Krishnamurti bestimmt drei Linien

7,17 μ, 9,58 μ, 13,72 μ*.

Daneben hat er noch eine große Anzahl anderer Nitrate untersucht und die Abhängigkeit der Eigenfrequenzen von der Bindung an verschiedene Metalle verfolgt und eingehend diskutiert. Wir wollen daher auf die Ramanspektra der Nitrate nicht weiter eingehen; nur auf das Ramanspektrum der *Salpetersäure* müssen wir noch kurz zurückkommen, da spätere Messungen von uns ergeben haben, daß wir seinerzeit verschiedene Linien nicht den richtigen Hg-Linien zugeordnet hatten. Wir hatten uns damals durch die Angaben von Carrelli, Pringsheim und Rosen** leiten lassen.

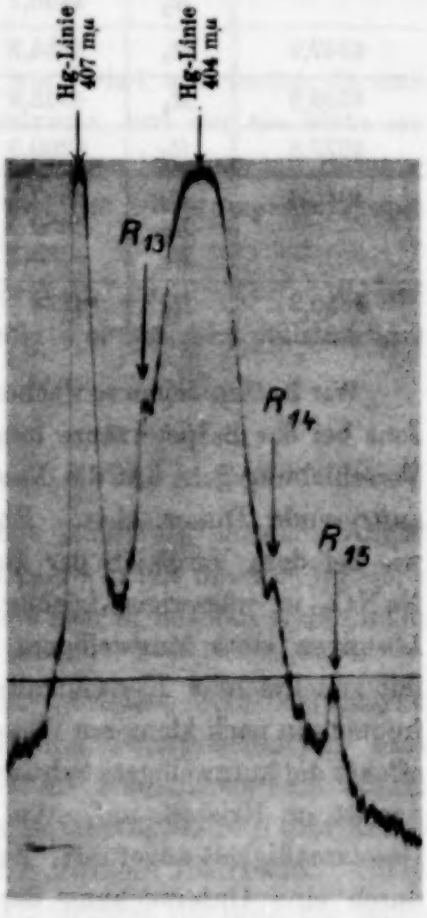


Fig. 2. Natriumnitrat.

Im Ramanspektrum der *Salpetersäure* treten also nur die beiden NO_3-Frequenzen 9,58 μ und 14,3 μ auf, was inzwischen auch von Gerlach*** bestätigt worden ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der allgemeinen Erfahrung, daß wässerige Lösungen nie ein so linienreiches Spektrum liefern wie gute Kristalle.

* Krishnamurti glaubt in der Linie bei 13,72 μ die sonst fehlende Eigenschwingung des a. o. Strahles gefunden zu haben; doch halten wir dies für unwahrscheinlich, wenn auch die Wellenlänge der Ramanlinie gut mit der ultraroten Reflexionsstelle bei 13,74 μ übereinstimmt. Wir identifizieren diese Linie dagegen mit der überall sonst auftretenden langwelligen aktiven Eigenschwingung, die in Reflexion bei 15,1 μ beobachtet wurde und in Absorption wahrscheinlich bei kürzeren Wellen liegt, wie es auch bei $NaNO_3$ und anderen der Fall ist. Das Fehlen der entsprechenden Linien bei anderen Kristallen führt Krishnamurti auf die ungeordnete Lagerung der Kristalle im Pulver zurück. Die von uns angestellten Polarisationsversuche an einem orientierten Kristall haben ergeben, daß die von Krishnamurti erwähnte Ursache für das Fehlen der betreffenden Linien hier nicht in Frage kommen kann, da stets die Eigenschwingung des a. o. Strahles ausfällt, wie der Kristall auch orientiert ist.

** A. Carrelli, P. Pringsheim, B. Rosen, ZS. f. Phys. **51**, 511, 1928.

*** W. Gerlach, Naturwissensch. **18**, 182, 1930.

Salpetersäure. 24 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie Bez.	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	R_1	4567	9,53	sehr stark	
	R_2	4495,1	14,3	schwach	
4347,6	R_3	4554,3	9,55	schwach	
4338,5	R_4	4545,9	9,50	schwach	
4077,8	R_5	4260,5	9,51	schwach	
4046,8	R_6	4697,4	2,9	mittelstark	Wasserbande
	R_7	4650	3,1	"	"
	R_8	4225,1	9,54	sehr stark	
3650,2	R_9	4174	2,95	mittelstark	breite Wasserbande

Wir hatten seinerzeit schon betont, daß die Eigenfrequenzen des NO_3-Ions bei der Salpetersäure langwelliger sind als bei den Kristallen. Diese Verschiebung geht auf die Anwesenheit des Wassers zurück und die damit auftretende Dissoziation. Einen analogen Einfluß des Wassers fanden wir bei dem Vergleich der Ramanspektra von kristallinem $NaNO_3$ und $NaNO_3$ in wässeriger Lösung. In der Ultrarotanalyse haben wässerige Lösungen stets langwelligere Schwingungen ergeben und zwar so, daß mit zunehmender Konzentration allmählich eine Verschiebung der Eigenfrequenzen nach kleineren Wellen hin erfolgt. Dasselbe zeigt sich in Ramaneffekt: die kurzwelligste Schwingung tritt bei der maximalen Konzentration, das ist im Kristall, auf. Wir hatten damals mehrere Beispiele für diese Gesetzmäßigkeit angeführt. Neuerdings hat Gerlach (l. c.) dieses Ergebnis durch eine Untersuchung der Ramanspektra einer großen Anzahl von Nitratsalzen bestätigt. Er konnte dabei ebenfalls das Anwachsen der Eigenschwingung desselben Kations bei der Bindung an schwerere Metalle nachweisen. Da er Kristallpulver neben Lösungen untersuchte, mußte er sich auf die Beobachtung der inaktiven Frequenz bei 9,5 μ beschränken, während wir auch noch die aktiven Frequenzen, allerdings bei weniger Substanzen, verfolgen konnten. Erst Krishnamurti (l. c.) hat jetzt einen vollständigen Vergleich anstellen können.

§ 4. Die ClO_3-Gruppe. Ersetzen wir in der CO_3-Gruppe das Kohlenstoffatom durch das dreimal schwerere Chloratom, so erhalten wir das ClO_3-Ion, bei dem wir wieder vier Grundschwingungen zu erwarten haben. Ihre Bestimmung im Ultraroten stößt schon auf Schwierigkeiten, da die letzten an der Grenze des der Prismenspektroskopie zugänglichen Gebietes

liegen. Die ersten beiden Eigenfrequenzen haben nach Schaefer und Schubert* die Reflexionsmaxima

$$\lambda_1 = 10{,}04\,\mu,\ \lambda_2 = 16{,}04\,\mu,$$

die langwelligste wurde von Laski** mittels der Reststrahlmethode bei

$$\lambda_3 = 25\,\mu$$

gefunden. Die optisch-inaktive Schwingung war bisher unbekannt, da eine genaue Absorptionsmessung eines ClO_3-Spektrums, aus der sie hätte errechnet werden können, noch nicht vorliegt. So war hier für den Ramaneffekt eine Gelegenheit geboten, die bisher von der Ultrarotspektroskopie gelassene Lücke auszufüllen.

Der untersuchte Kristall von Natriumchlorat war eine Platte 8×10 mm² groß, 5 mm stark. Trotz seiner Kleinheit lieferte er ein sehr vollständiges Ramanspektrum.

Wir finden folgende Schwingungen:

$$9{,}75\,\mu,\ 10{,}15\,\mu,\ 10{,}3\,u,\ 10{,}7\,u,\ 16\,u,\ 20{,}6\,\mu,\ 80\,\mu.$$

Diese Feststellung ist nicht neu, Daure*** hat das Spektrum schon vorher bestimmt. Seine Resultate stimmen mit den unsrigen gut überein, nur teilt er noch eine langwellige Linie bei 45 μ mit, die sich in unseren Aufnahmen nicht zeigt.

Der Vergleich mit dem Ultrarot ergibt zunächst, daß die starke 10,7 μ-Linie als die optisch-inaktive Schwingung anzusprechen ist. Das Reflexionsmaximum bei 10,04 μ entspricht im Ramanspektrum einem Dublett bei 9,75 und 10,15 μ. Das Reflexionsmaximum bei 16 μ gibt Anlaß zu einer entsprechenden Ramanlinie, deren Auftreten überrascht. Diese Linie entspricht der 11 μ-Schwingung der CO_3-Gruppe, die noch nie beobachtet ist. Bei dem ClO_3-Ion ist sie vorhanden; warum hier und bei den anderen Radikalen nicht, bleibt zu erklären. Eine Diskrepanz besteht bei der letzten Schwingung zwischen Ramaneffekt und Ultrarotanalyse (20,6 μ gegen 25 μ). Hier ist aber zu bedenken, daß der Laskische Wert mittels der Reststrahlenmethode erhalten wurde und daher mit relativ großer Ungenauigkeit behaftet ist. Außerdem liegt bei dieser Eigenfrequenz das Reflexionsmaximum bei längeren Wellen als das Absorptionsmaximum (vgl. Ultrarotes Spektrum, S. 343). Nach allem, was bisher der Ramaneffekt gezeigt hat, dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß man den durch ihn

* Cl. Schaefer u. M. Schubert, ZS. f. Phys. **7**, 308, 1921.
** G. Laski, ZS. f. Krist. **65**, 607, 1927.
*** P. Daure, Thèses, Paris 1929.

Natriumchlorat. 42 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie Bez.	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität	Bemerkungen
4385,6	R_1	4561,9	9,77	schwach	
	R_2	4553,6	10,16	„	
	R_3	4550,8	10,32	sehr schwach	
	R_4	4542,7	10,75	sehr stark	
	R_5	4481	15,96	schwach	
	R_6	4452,3	20,7	stark	
	R_7	4382,4	80,3	mittelstark	breit
	R_8	4334,6	79	schwach	anti-Stokes
4077,5	R_9	4239,4	10,7	mittelstark	
	R_{10}	4160,6	20,5	schwach	
4046,8	R_{11}	4222,1	9,75	schwach	
	R_{12}	4215,5	10,17	„	
	R_{13}	4213	10,30	sehr schwach	
	R_{14}	4206,2	10,70	sehr stark	
	R_{15}	4151,2	16,0	schwach	
	R_{16}	4127,9	20,6	stark	
	R_{17}	4067,6	79	mittelstark	breit
	R_{18}	4026,6	81	schwach	anti-Stokes

erhaltenen Wert als den richtigen zu bezeichnen hat, ganz abgesehen davon, daß sich der Wert 20,6 μ rein zahlenmäßig den übrigen Werten der einzelnen Schwingungen besser einfügt. Die eben besprochene 20,6 μ-Linie weist eine große Ramanintensität auf. So erklärt sich, daß ihre Oktave 10,3 μ ebenfalls noch nachweisbar ist. Es wäre dies also wieder einer der wenigen Fälle, wo wir im Ramaneffekt eine Oberschwingung erhalten.

Im langwelligen Ultrarot fand Laski (l. c.) ein breites Reflexionsgebiet, das seine maximale Erhebung in der Gegend von 80 μ erreicht. Die langwellige Schwingung bei dieser Wellenlänge bestätigt sich im Ramaneffekt. Dagegen ist die von Daure mitgeteilte, von uns nicht gefundene Ramanschwingung bei 45 μ von Laski im Ultrarot nicht festgestellt worden, was allerdings nicht allzuviel besagt.

§ 5. Die BrO_3*-Gruppe.* Da Brom ein mehr als doppelt so großes Atomgewicht wie Chlor hat, liegen die Eigenschwingungen der Bromate bei noch längeren Wellen als die der Chlorate, können also von der Ultrarotmessung um so viel schlechter erfaßt werden. Um so größer ist die Wichtigkeit der Untersuchung des Ramanspektrums. Es wurden Messungen an Natriumbromat und Cadmiumbromat angestellt.

1. Natriumbromat. Bei dem Natriumbromatkristall mußte eine freie Fläche von $2 \times 4\ mm^2$ ausgeblendet werden, um eine erfolgreiche Messung durchzuführen.

Natriumbromat. 46 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie Bez.	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	R_1	4524,4	11,9	mittelstark	
	R_2	4516,0	12,51	sehr stark	
	R_3	4430,4	26,9	schwach	
	R_4	4427,3	28,1	„	
	R_5	4291,4	27,9	sehr schwach	anti-Stokes
	R_6	4288,8	26,8	„ „	„
	R_7	4212,3	12,55	schwach	„
4077,8	R_8	4215,6	12,45	mittelstark	
4046,8	R_9	4190,1	11,85	mittelstark	
	R_{10}	4182,2	12,50	sehr stark	

Es fällt bei Betrachtung der Tabelle auf, daß im Violetten viel weniger Ramanlinien erscheinen als sonst; das liegt daran, daß hier verschiedene mit den Hg-Linien koinzidieren. Alle Schwingungen sind trotzdem mehrfach bestimmt. Es ergeben sich ihrer drei:

$$11{,}90\,\mu,\ 12{,}5\,\mu,\ \overbrace{27,\ 28\,\mu}.$$

Aus dem Ultrarotspektrum sind nur zwei bekannt. Schaefer und Schubert (l. c.) fanden die erste bei 12,24 μ, Laski die andere bei 23 μ. Die erste entspricht zweifellos der Ramanlinie 11,90 μ; wie so oft beobachtet, ist das Reflexionsmaximum etwas verschoben. Die Ramanlinie 12,5 μ identifizieren wir mit der optisch inaktiven Schwingung, was auch mit ihrer außerordentlichen Intensität übereinstimmt. Letztere ist von einer Größe, wie sie in keinem Ramanspektrum bisher von uns beobachtet wurde. Das erklärt, warum sie einen anti-Stokesschen Trabanten hat. Für diese kurze Wellenlänge konnte bei einer Temperatur von 20° C sonst das Auftreten einer anti-Stokesschen Linie nicht beobachtet werden. Der von Laski gefundenen Eigenschwingung 23 μ entspricht keine Ramanlinie, was uns, da es sich um das Analogon der 11 μ-CO_3-Schwingung handelt, nicht Wunder nimmt. Dagegen liefert der Ramaneffekt einwandfrei die vierte Eigenschwingung des Bromations. Sie bestimmt sich als Dublett 27 μ, 28 μ. Laski hat diese Schwingung durch Extrapolation auf 36 μ geschätzt. Dieser Wert liegt zweifellos zu hoch, was im Grunde auf die unseres Er-

achtens falsche Bestimmung der entsprechenden Schwingung bei dem Chlorat zurückgeht.

Äußere Schwingungen waren im Bromatspektrum nicht nachzuweisen.

2. Cadmiumbromat. Die Aufnahme des Cadmiumbromats reichte in ihrem Ergebnis bei weitem nicht an das eben geschilderte von Natriumbromat heran. Von dem kleinen opaken, gelblichen Kristall war von vornherein nicht mehr zu erwarten. Es ergab sich nur die optisch inaktive Schwingung mit einem Wert von 12,7 μ. Durch die Bindung an das schwere Cadmiummetall hat er gegenüber dem des Natriumbromats eine Verschiebung nach Richtung längerer Wellen erfahren. Weitere Untersuchungen an Substanzen ähnlicher chemischer Bauart wurden nicht ausgeführt.

§ 6. Rückblick auf die XY_3-Gruppe. Werfen wir einen kurzen Blick zurück, so erkennen wir den inneren Zusammenhang zwischen den verschiedenen Vertretern der XY_3-Radikalgruppe. Was schon aus dem Ultrarot bekannt war, bestätigt der Ramaneffekt: Alle diese Radikale bilden „Dreiecksmolekeln", die vier innere Grundschwingungen aufweisen. Gemäß der ansteigenden Reihe der Atomgewichte:

C	N	Cl	Br
12	14	35,5	80

werden die Wellenlängen der Eigenschwingungen in entsprechender Weise größer. Diese Reihe ließe sich vom chemischen Gesichtspunkt aus natürlich beliebig vervollständigen, z. B. durch

$$SO_3, \quad SeO_3, \quad JO_3 \text{ usf.}$$

Hiervon wurde jedoch abgesehen, einerseits weil eine Beschaffung guter klarer Kristalle auf Schwierigkeiten stieß, andererseits weil diese Radikale in wässerigen Lösungen von Dickinson-Dillon* und Pringsheim-Yost** bereits untersucht worden sind. Erwähnt sei das Resultat der ersteren Autoren an verdünnter HJO_3, bei dem sich die Ramanfrequenzen von $\lambda_1 = 12{,}6\ \mu$, $\lambda_2 = 30{,}4\ \mu$, ergaben. λ_1 scheint wohl zu klein gemessen, doch ist die Abweichung belanglos.

Im folgenden sind die Eigenschwingungen der XY_3-Radikale systematisch zusammengestellt, soweit unsere heutigen Kenntnisse reichen. Um die Leistungen der beiden Methoden zu werten, die uns diese Kenntnisse vermittelt haben, sind die Werte, die nur der Ramaneffekt lieferte,

* R. G. Dickinson u. R. T. Dillon, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 334, 1929.
** P. Pringsheim u. M. Yost, ZS. f. Phys. **58**, 1, 1929.

kursiv gedruckt; diejenigen, die wir allein der Ultrarotspektroskopie verdanken, sind eingeklammert. Alle anderen Werte sind durch die Messungen beider Methoden erhärtet. $NaCO_3$ und $NaJO_3$ wurden auf beiden Wegen nicht gemessen, hier sind die Werte für Kalkspat bzw. für HJO_3 eingesetzt, was wohl keinen wesentlichen Fehler verursacht.

Schwingungen der XY_3-Radikale.

Substanz	λ_1	λ_0	λ_3	λ_2
$CaCO_3$	7 μ	9,2 μ	(11,4 μ)	14,1 μ
$NaNO_3$	7,2 μ	9,35 μ	(12,04 μ)	13,8 μ (14,4 Reflexion)
$NaClO_3$	10 μ	*10,7 μ*	16 μ	*20,6 μ*
$NaBrO_3$	11,9 μ	*12,5 μ*	(23 μ)	*28 μ*
HJO_3	(12,4 μ)	*12,6 μ*	—	*30,4 μ*

In dieser Tabelle ist nur in der letzten Reihe eine Lücke. λ_3 des Jodats konnte bisher nach keiner Methode bestimmt werden. Durch Extrapolation kann der Wert auf

$$\lambda_3 = 26\ \mu$$

geschätzt werden.

In Anlehnung an eine Darstellung von G. Laski (l. c.) wurde Fig. 3 gezeichnet, die die Ergebnisse graphisch darstellt. Man erkennt, daß die gemessenen Werte sich hinreichend gut in die Kurven einordnen lassen.

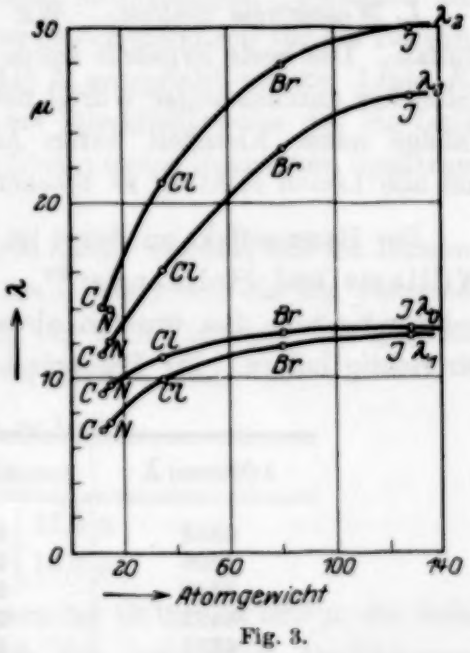


Fig. 3.

Die systematische Untersuchung der Ramanspektra der Kristalle mit XY_3-Gruppen hat also unsere Kenntnis über ihre Schwingungsspektren wesentlich erweitert, besonders wenn wir noch die in der obigen Tabelle nicht berücksichtigten äußeren Schwingungen in Betracht ziehen.

§ 7. Die SO_4-Gruppe. Wir wenden uns jetzt den XY_4-Radikalen zu, d. h. also den Tetraedermolekülen. Der Vertreter der Tetraedermolekel, dem in erster Linie unsere Untersuchungen galten, war das SO_4-Ion, das in sehr vielen Kristallen und Salzen als Radikal auftritt. Ganz allgemein treten bei einer Tetraedermolekel neun Eigenschwingungen auf, die in vier Gruppen zerfallen. Die erste Gruppe besteht aus drei eng benachbarten

verschiedenen Eigenschwingungen, die zweite ist streng einfach, die dritte wieder dreifach, die letzte zweifach. Bei strenger Regularität des Tetraeders, wie es z. B. bei regulären Sulfaten vorliegt, fallen die verschiedenen Schwingungen der einzelnen Gruppen zusammen, und es ergeben sich vier charakteristische Grundschwingungen. Ist das Tetraeder verzerrt, so treten je nach dem Grade der Verzerrung Aufspaltungen in den einzelnen Gruppen ein. Von den Gruppen sind je zwei aktiv und inaktiv und zwar die dreifachen aktiv, die einfache und zweifache inaktiv.

Die aktiven Frequenzen der SO_4-Gruppe sind durch die Reflexionsmessungen von Schaefer und Schubert* an 34 verschiedenen Kristallen im Ultrarot bekannt. Sie ergaben sich bei ungefähr

$$\lambda_1 = 9\,\mu, \quad \lambda_2 = 16\,\mu$$

liegend und zwar nur mit sehr kleinen Abweichungen bei den verschiedenen Kristallen; die inaktiven waren bisher unbekannt, da das Absorptionsspektrum bisher nicht durchgemessen wurde. Außerdem würden hier die Schwierigkeiten der (indirekten) Bestimmung viel größer sein als bei den Carbonaten und Nitraten, da hier zwei inaktive Schwingungen zu berechnen wären.

1. Wasserfreie Sulfate. Wir besprechen zunächst die wasserfreien Sulfate. Das beste Ergebnis wurde an Baryt, $BaSO_4$, erzielt, von dem ein gelblicher durchsichtiger Würfel mit 6 mm Kantenlänge untersucht wurde. Infolge seiner Kleinheit waren Aufnahmen von 60 Stunden notwendig, um alle Linien sichtbar zu machen.

Der Ramaneffekt an Baryt ist bereits gemessen worden und zwar von Williams und Hollaender**. Die genannten Autoren teilen jedoch vollständig von den unseren abweichende Resultate mit, die wir nicht für richtig halten. Ihr Ergebnis ist folgendes:

λ (Raman) Å	λ (Hg) Å	λ (Eigenfrequenz) μ
4552	4359	10,25
4496	4359	14,26
4448	4046	4,48
4432	4046	4,64
4251	4078	10,02
4212	4046	10,26

* Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 293, 1916.
** A. Hollaender, I. W. Williams, Phys. Rev. **34**, 994, 1929.

Baryt. 60 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie Bez.	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität	Bemerkungen
4358,6	R_1	4585,7	8,80	mittelstark	
	R_2	4553,8	10,15	stark	
	R_3	4483	15,6	schwach	verwaschen
	R_4	4479	16,3	„	„
	R_5	4447,5	21,8	stark	
	R_6	4272,4	21,6	schwach	anti-Stokes
4347,6	R_7	4543,1	10,12	schwach	
4077,8	R_8	4248,7	10,15	schwach	
4046,8	R_9	4242,4	8,78	mittelstark	
	R_{10}	4215,3	10,13	stark	
	R_{11}	4154	15,65	schwach	verwaschen
	R_{12}	4150	16,25	„	„
	R_{13}	4123,5	21,75	stark	

Bei uns treten vier Ramanlinien auf, wie auch die beigegebene Registrierkurve (Fig. 4) zeigt, es sind die Schwingungen

$$8{,}80\,\mu,\ 10{,}15\ \begin{cases} 15{,}6\,\mu, \\ 16{,}3\,\mu, \end{cases}\ 21{,}7\,\mu.$$

Die Zahl entspricht also den theoretischen Erwartungen. Zwischen uns und Williams und Hollaender ist Übereinstimmung nur für die Ramanlinie 10,2 μ vorhanden. Ihre Linie 4448 Å entspricht unserer Linie R_5 und ist von Hollaender und Williams fälschlicherweise der Hg-Linie 4046 Å zugeordnet worden. Die anderen Linien treten in unserem Spektrum nicht auf.

Für die Richtigkeit unserer Messungen spricht erstens, daß die Ramanlinien im Blauen dieselben Eigenfrequenzen liefern wie die im Violetten. Zweitens herrscht gute Übereinstimmung mit dem Ultrarot. Die genauen Werte von Schaefer und Schubert für $BaSO_4$ sind

$$\lambda_1 = 8{,}91\,\mu,\ \lambda_2 = 15{,}8\,\mu.$$

Sie stimmen also mit den Ramanfrequenzen

$$\lambda_1 = 8{,}89,\quad \lambda_2 = \begin{cases} 15{,}6\,\mu \\ 16{,}3\,\mu \end{cases}$$

gut überein. Die beiden Ramanfrequenzen bei 10,15 und 20,7 μ, die beide große Intensität besitzen, müssen nach den gemachten Ausführungen als die beiden inneren inaktiven Frequenzen angesprochen werden.

Überraschend ist, daß der Ramaneffekt bei Baryt keine äußeren Schwingungen liefert. Diese Tatsache zeigt sich bei allen Sulfaten, die

analysiert wurden. Die Frage, worauf dieses Ausfallen zurückzuführen ist, kann nicht beantwortet werden.

Das zweite wasserfreie Sulfat, das untersucht wurde, war Lithium-Kalium-Sulfat ($LiK—SO_4$). Der an sich wasserfreie Kristall war im Innern getrübt und zeigte daher keinen guten Ramaneffekt. Es muß überhaupt allgemein gesagt werden, daß die Sulfate bei weitem nicht einen so starken Ramaneffekt liefern wie die XO_3-Radikale. Es kommt hinzu,

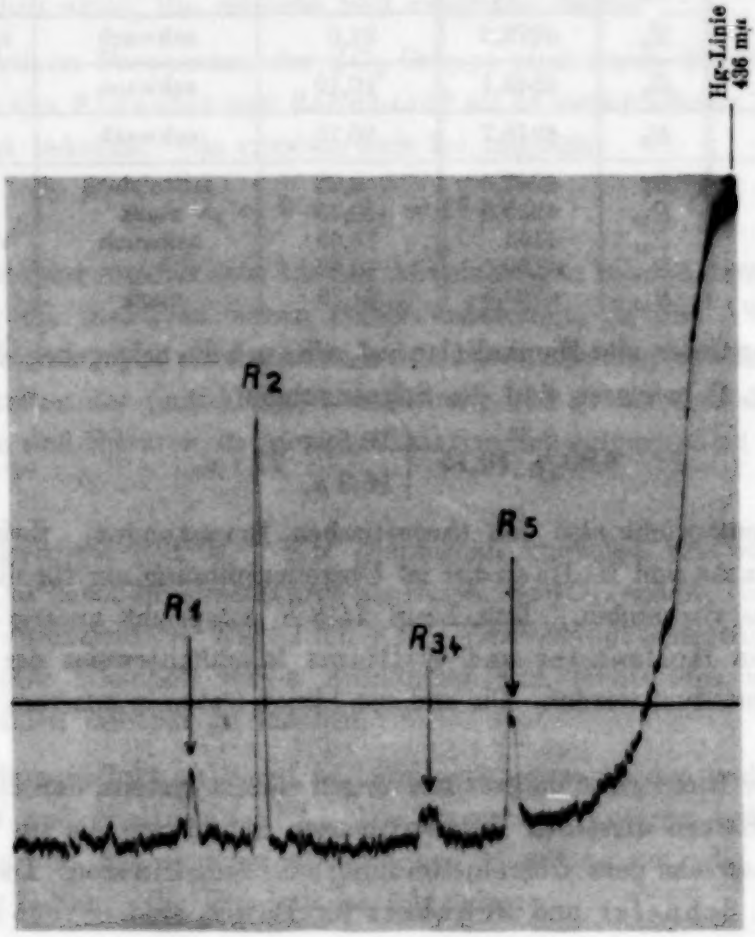


Fig. 4. Baryt.

daß die SO_4-Kristalle alle sehr weich und rissig sind, was von vornherein störend wirkt.

Lithium-Kalium-Sulfat. 9 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität
4358,6	4578	9,0	schwach
	4559,3	9,90	mittelstark
4046,8	4220	9,87	„

Es konnten bei Lithium-Kalium-Sulfat im Ramanspektrum nur die ersten beiden Sulfatschwingungen nachgewiesen werden, von denen die längerwellige die einfache inaktive Schwingung ist. Da im Ultrarot die beiden aktiven gemessen wurden, kennen wir im ganzen drei:

$$\lambda_1 = 8{,}72\,\mu, \quad \lambda' = 9{,}9\,\mu, \quad \lambda_2 = 15{,}78\,\mu.$$

2. Wasserhaltige Sulfate. Von wasserhaltigen Sulfaten wurden untersucht:

Gips ($CaSO_4 + H_2O$),
Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5\,H_2O$),
Kaliumalaun ($Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O$),

und hier war es ebenfalls nur ein Kristall, nämlich Gips, bei dem im Ramanspektrum sämtliche Eigenfrequenzen gefunden werden konnten. Ein Versuch mit Magnesiumsulfat schlug fehl, da nach einer Belichtung von wenigen Stunden der klare farblose Kristall vollständig verwitterte und opak wie Kreide wurde.

Über das Streuspektrum von Gips ist in der vorläufigen Mitteilung schon berichtet worden. Die neuen Aufnahmen brachten erhebliche Erweiterungen. Gegenüber den ersten Aufnahmen wurden nicht weniger als acht neue Linien gefunden, wie die Tabelle zeigt.

Gips. 18 Stunden Exposition.

Primärlinie	Sekundärlinie		Entspr. ultrarote Frequenz	Intensität	Bemerkungen
λ in Å	Bez.	λ in Å	in μ		
4358,6	R_1	4583,9	8,83	stark	
	R_2	4558,8	9,92	sehr stark	
	R_3	4489,7	14,9	sehr schwach	
	R_4	4479,2	16,1	„ „	
	R_5	4454,4	20,3	„ „	
	R_6	4438,3	24,2	mittelstark	
4077,8	R_7	4252,8	9,91	schwach	
4046,8	R_8	4712	2,86	mittelstark	Wasserbande
	R_9	4692	2,95	„	„
	R_{10}	4241,8	8,81	schwach	
	R_{11}	4219	9,90	stark	
	R_{12}	4160,5	14,8	sehr schwach	
	R_{13}	4151,4	16,05	„ „	
	R_{14}	4129	20,3	„ „	
	R_{15}	4116,3	24	mittelstark	
3650,3	R_{16}	4184,1	2,86	mittelstark	Wasserbande
	R_{17}	4168,5	2,94	„	„

Wenn wir von den Wasserbanden absehen, stellen sämtliche Linien innere Schwingungen der SO_4-Gruppe dar. Ein Vergleich zwischen dem

Baryt- und Gipsspektrum zeigt vollständige Übereinstimmung. Auch Gips ist von Hollaender und Williams mit ganz abweichenden Resultaten im Ramanspektrum untersucht worden. Von einer weiteren Auseinandersetzung mit dieser Arbeit wird daher abgesehen. Dagegen muß die Messung von Krishnan*, dem Mitarbeiter von Raman, erwähnt werden, schon deshalb, weil ihr die Priorität der Gipsuntersuchung gebührt. Krishnan findet die Wasserbanden 2,86, 2,94, 3,09 μ und die Sulfatbanden 8,81 und 9,89 μ. Es besteht also zwischen diesem und unserem früheren Resultat Übereinstimmung, nur daß der indische Physiker bei dem Kristallwasser (genau wie bei den Messungen an freiem H_2O) drei Linien findet.

Ziehen wir einen Vergleich mit dem Ultrarot. Nach Schaefer und Schubert hat Gips die Reflexionsmaxima

$$\lambda_1 = \begin{cases} 8{,}62 \parallel c, \\ 8{,}74 \parallel a, \end{cases} \qquad \lambda_2 = 14{,}84^{**}.$$

Sie stellen die beiden aktiven zum Teil aufgespaltenen Schwingungen des SO_4-Radikals dar. λ_1 entspricht der Ramanlinie 8,8 μ, die sich aber im Gegensatz zum Ultrarot als einfach ergab. Anders ist es bei λ_2, der das Ramandublett 14,9 und 16,1 μ zu entsprechen scheint. Die hier beobachtete Verdopplung stimmt übrigens mit dem Schwingungsschema der Tetraedermolekel überein. Eigentlich ist zu erwarten, daß bei dem zweiachsigen Gips die Aufspaltung der in Frage kommenden Gruppen in Tripletts erfolgt. Doch ist Gips annähernd einachsig, so daß das tatsächliche Auftreten von Dubletts erklärlich erscheint.

Streng einfach, wie die Theorie es fordert, ergibt sich die erste inaktive Schwingung bei 9,9 μ. Das ist genau so wie bei dem Baryt. Überhaupt entsprechen sich die drei ersten Schwingungen bei diesen beiden Kristallen bezüglich Struktur und Intensitäten. Eine Wellenlängenverschiebung infolge der Bindung des Radikals an Metalle verschiedener Masse können wir nur bei der ersten inaktiven Schwingung beobachten:

$\lambda = 9{,}9\ \mu$ bei Gips und $\lambda = 10{,}15\ \mu$ bei dem schwereren Baryt.

Die zweite inaktive Schwingung bei 20 μ, die im Barytspektrum einfach und sehr kräftig auftritt, ist bei Gips aufgespalten und die beiden Linien sind nicht so intensiv. Es erscheint wenigstens die Deutung dieser beiden Linien bei 20,3 und 24 μ als Dublett der inaktiven Schwingung am naheliegendsten und wahrscheinlicher als die Auffassung, daß die 24 μ-

* K. S. Krishnan, Ind. Journ. of Phys. 4, 131, 1929.

** Das Reflexionsmaximum der dritten Achsenrichtung konnte seinerzeit nicht gemessen werden, ebenso nicht die Aufspaltung des Maximums bei 15 μ.

Linie eine äußere Schwingung darstellt. Die Rechnung liefert* für die inaktive Doppelschwingung, wenn man, wie hier geschehen, die einfache inaktive Schwingung bei 9,9 μ annimmt und die dreifachen aktiven Schwingungen mit den bekannten Ultrarotbanden bei etwa 9 und 16 μ identifiziert, einen Wert von etwa 26 μ. Die von uns angenommene Zuordnung der beobachteten Linien zu den theoretisch geforderten Eigenschwingungen ist also hinreichend mit der Erfahrung im Einklang, um so mehr, als die Berechnung nur die Größenordnung der Frequenzen liefert.

Das *Kristallwasser*, das der kristalline Gips enthält, macht sich im Ramanspektrum durch das Auftreten zweier Wasserbanden bemerkbar. Gegenüber den gewöhnlichen Wasserbanden sind es, wie schon in der ersten Mitteilung erwähnt, im Kristallspektrum scharfe Linien genau so wie die anderen Kristallschwingungen. Bezüglich der Frage, wie der Unterschied der Wasserbanden in Kristall und Lösung zu erklären ist, weisen wir kurz auf die beiden Erklärungsmöglichkeiten hin, die wir in der früheren Mitteilung erwähnten. Die eine hält die beiden Ramanfrequenzen für nahe benachbarte Grundschwingungen, die andere, die von Krishnan vertreten wird, zieht den Pleochroismus der Wasserbanden im Ultrarot (vgl. Ultrarotes Spektrum, S. 366) zur Deutung heran. Letztere wird gestützt durch die von uns beobachtete Tatsache, daß die Komponenten des Dubletts im Ramanspektrum verschieden polarisiert sind, worüber in der folgenden Mitteilung berichtet wird. Auf eine dritte Erklärungsmöglichkeit hat Schaefer** hingewiesen, nämlich, daß die Verdopplung eine Folge der Assoziation der H_2O-Moleküle sein könnte.

Nach den soeben gemachten Ausführungen sieht man, welche Bedeutung die Ramanuntersuchung des regulären Alaunkristalls gehabt hätte. Leider konnte kein befriedigendes Resultat erzielt werden. Es standen zwei klare, recht große, gezüchtete Oktaeder zur Verfügung, aus denen zwei Würfel von Dr. Steeg und Reuter herausgeschnitten wurden. Bis auf die Kristallisationszentren, die immer sorgfältig ausgeblendet wurden, waren

Kali-Alaun. 25 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität
4358,6	4579,8	9,02	sehr schwach
	4554,0	10,13	schwach
4046,8	4216	10,10	„

* Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.
** Cl. Schaefer, Trans. Faraday Soc. 1929, S. 839.

beide schön durchsichtig, so daß eigentlich ein gutes Ramanspektrum hätte erwartet werden können.

Die Linie bei 10,1 μ entspricht der einfachen inaktiven Frequenz, die 9 μ-Linie der kurzwelligen aktiven Frequenz.

Daß die SO_4-Schwingungen im Alaun so schwach auftreten, erscheint verständlich, wenn wir berücksichtigen, daß der Kristall aus etwa 45% Wasser besteht. Merkwürdigerweise tritt trotz dieses hohen Wassergehaltes keine Wasserbande im Spektrum auf. Es ist nicht anzunehmen, daß uns dieselbe nur entgangen ist; denn wir haben aus oben genannten Gründen sehr nach ihr gesucht. Das Ausfallen kann kaum zufällig sein, obwohl sich zurzeit kein Grund hierfür angeben läßt; hier scheint uns ein Punkt vorzuliegen, der besonderer Aufmerksamkeit wert ist.

Auch bei kristallinem Kupfervitriol konnten die Wasserlinien nicht nachgewiesen werden. Hier mag aber der wenig klare Kristall daran schuld gewesen sein, dessen starke Tyndallstreuung feinere Einzelheiten des Ramanspektrums überdeckte. Es zeigte sich nur die erste inaktive Schwingung bei 10,15 μ der Sulfatgruppe. Da von Kupfersulfat an und für sich gute Kristalle existieren, würde es am ehesten geeignet sein, weiteren Untersuchungen der Kristallwasserfrage zu dienen.

§ 8. Die SeO_4*-Gruppe.* Ersetzen wir in den Sulfaten das S-Atom durch das nächste Element seiner Reihe im periodischen System, so kommen wir zu den Selenaten. Hier stand nur ein einigermaßen verwendungsfähiger Kristall zur Verfügung, nämlich selensaures Magnesium—Ammonium. Infolge der fasrigen Struktur trat nur ein schwacher Ramaneffekt auf.

Selensaures Magnesium-Ammonium. 10 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität
4358,6	4522,5	12,0	mittelstark
4046,8	4188	12,0	"

Konsequenterweise haben wir die bei 12 μ auftretende Ramanfrequenz als die erste inaktive Schwingung zu bezeichnen, die bei den Sulfaten bei 10 μ gelegen ist. Aus den Ultrarotmessungen von Schaefer und Schubert* ist die erste aktive bekannt und zwar als Doppelmaximum bei

$$11{,}18\,\mu \quad \text{und} \quad 11{,}36\,\mu;$$

so hat die physikalische Messung wenigstens zwei Schwingungen bei $Mg(NH_4)_2(SeO_4)_2 + 6\,H_2O$ erfassen können. Die Wasserbanden des an

* Cl. Schaefer u. M. Schubert, ZS. f. Phys. 7, 305, 1921.

sich stark wasserhaltigen Kristalls konnten leider auch hier nicht aufgefunden werden.

§ 9. Die PO_4-Gruppe. Als letztes negatives Radikalion wurde PO_4 untersucht. Die Aufnahme wurde an einem künstlich gezüchteten Ammoniumphosphatkristall gemacht, der an sich wasserklar war, aber von einer schuppenartigen Maserung durchzogen wurde. Das Streuspektrum zeigte im Blauen wie im Violetten einzig eine schwache, verschwommene Bande, die nur ungefähr ausgemessen werden konnte.

Phosphorsaures Ammonium. 36 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität
4358,6	4540,8	10,85	sehr schwach
4046,8	4204	10,81	sehr diffus

Es liegt nahe, diese Ramanlinie als die erste inaktive Schwingung zu deuten. Da sich die Atomgewichte

$$P : S = 31 : 32$$

verhalten, ist der Wert reichlich hoch, doch ist ein ähnliches Verhalten im Ultrarot beobachtet worden (vgl. Ultrarotes Spektrum, S. 334). Auch dort sind die Wellenlängen der Eigenschwingungen bei den Phosphaten größer als es dem Atomgewicht von P entspricht.

§ 10. Die NH_4-Gruppe. Die NH_4-Ionengruppe wurde in Salmiak, NH_4Cl, untersucht. Sie ist bisher immer an ein anderes Radikal SO_4 oder S_2O_6 gebunden in wässeriger Lösung untersucht worden. Da hierbei in erster Linie die Ramanfrequenzen des negativen Ions und des Wassers auftraten, so sind die dem NH_4 zuzuschreibenden Schwingungen unbekannt geblieben. Bei Salmiak lagen die Verhältnisse für das Ramanspektrum von NH_4 günstiger. Hier konnte höchstens noch die Gitterschwingung im langwelligen Gebiet auftreten, was jedoch nicht der Fall war. Da die NH_4-Gruppe allgemein als tetraedrisch aufgebaut angenommen wird, so waren vier verschiedene Eigenfrequenzen zu erwarten. Die tatsächlich gefundenen Ergebnisse bestätigten das keineswegs.

Aus dem Kristall war von Dr. Steeg und Reuter ein Würfel von 12 mm Kantenlänge herausgeschnitten worden.

Es traten im ganzen Spektrum überhaupt keine scharfen, intensiven Ramanlinien auf, sonden im blauen wie im violetten Gebiet je eine diffuse Bande. Daß die vorgenommene Zuordnung zu den Hg-Linien richtig ist, wurde experimentell nachgewiesen: Durch Einschalten eines Zeissschen

Salmiakkristall. 10 Stunden Exposition.

Primärlinie λ in Å	Sekundärlinie λ in Å	Entspr. ultrarote Frequenz in μ	Intensität
4046,8	4637	3,17	schwach, diffus, sehr verschwommen
	4615	3,29	
3650,2	4124,5	3,17	
	4105	3,30	

C-Filters zwischen Kristall und Lampe wurde mit annähernd monochromatischem Licht von 436 mμ bestrahlt. Auf der Platte fielen dann sämtliche vorher beobachteten Banden weg, wodurch gezeigt war, daß die erregenden Linien von kleinerer Wellenlänge als 436 mμ sein mußten.

Das unerwartete und unbefriedigende Resultat wurde zunächst auf den Umstand zurückgeführt, daß die Oberfläche des Kristalls durch die Feuchtigkeit der Luft angegriffen und während der Belichtung matt geworden war. Bei Steeg und Reuter wurde der Kristall deshalb nochmal sorgfältig poliert und, um eine Veränderung der Oberfläche zu verhindern, mit einer dünnen Kollodiumschicht überzogen. Es blieb danach vollständig klar und durchsichtig. Damit aufgenommene Ramanspektren zeigten jedoch weder mehr noch schärfere Linien. Es wurden über zehn verschiedene Aufnahmen gemacht. Das mitgeteilte Ergebnis müssen wir daher wohl als endgültig ansehen.

Es bleibt jetzt schwer, eine Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten des NH_4-Ions aufzustellen. Denn auch das ultrarote Spektrum von Salmiak bietet keinen Anhalt. Es ist von Reinkober* durchgemessen worden, der folgende Reflexionsmaxima feststellte:

$$\underline{3{,}24\,\mu},\ 5{,}87\,\mu,\ \underline{7{,}08\,\mu}.$$

Die beiden unterstrichenen sind von großer Intensität; sie müssen als die beiden aktiven Eigenschwingungen angesprochen werden. Das erste bei 3,24 μ läßt sich leicht mit dem im Ramanspektrum gefundenen Dublett identifizieren. Die Eigenschwingung bei 7 μ ist im Ramanspektrum nicht zu finden. Das wäre noch nicht überraschend, denn aktive Frequenzen konnten wir sehr oft im Streuspektrum nicht nachweisen. Dagegen widerspricht es der bisher regelmäßig gemachten Erfahrung, daß keine inaktiven Eigenschwingungen auftreten. Bei der tetraedrischen Molekel wissen wir, daß zwei inaktive Schwingungen da sind, und wir konnten sie sonst im Ramaneffekt meistens bestätigen.

* O. Reinkober, ZS. f. Phys. **5**, 192, 1921.

Man kann die von Reinkober bei 5,7 μ (Absorption) bzw. 5,9 μ (Reflexion) beobachtete Bande vielleicht als aktivierte inaktive Doppelschwingung ansehen. Berechnet man dann die andere inaktive Frequenz aus den Schwingungsgleichungen*, so erhält man eine Wellenlänge von 2,43 μ, ähnlich wie sie Dennison bei CH_4 fand. Durch keine Wahl der in den Schwingungsgleichungen auftretenden Konstanten läßt sich diese inaktive Frequenz in die Gegend von 3 μ verlegen. Es sei noch bemerkt, daß hier die relative Lage der inaktiven Frequenzen zu den aktiven anders ist als bei CCl_4 und SO_4**.

Es bleibt nur noch zu erwähnen, daß bei CH_4 sich ähnliche Resultate im Ramanspektrum ergeben haben. Die Vertauschung von C und N liefert immer sehr analoge Spektren, wie wir bei der CO_3- und NO_3-Gruppe schon gesehen haben. Bei Methan fanden Rasetti, Dickinson und Dillon*** zwei schärfere Linien bei

$$3{,}25\,\mu \quad \text{und} \quad 3{,}43\,\mu.$$

Im Ultrarotspektrum sind Eigenschwingungen bei

$$3{,}32\,\mu \quad \text{und} \quad 7{,}67\,\mu$$

beobachtet worden. Auch hier ist die Deutung noch offen. Es wird vermutet, daß das anomale Verhalten dieser Substanzen im Ramaneffekt auf die H-Atome zurückzuführen ist. Doch kann eine genaue Aussage vorläufig nicht gemacht werden. In diesem Zusammenhang würde dann auch der eigentümliche Ramaneffekt von H_2O gehören.

§ 11. Rückblick auf die XY_4-Gruppe. Die soeben besprochenen Ramanspektra der Sulfate, Selenate und Phosphate zeigen ebenso wie bei der XY_3-Gruppe, daß ihre Ergebnisse mit denen der Ultrarotforschung zwanglos in Einklang zu bringen sind. Im besonderen werden die von der Theorie geforderten vier Eigenschwingungen bestätigt. Zwei von diesen sind aktiv; die einfache hiervon, die der Pulsation der äußeren Atome gegen das im Schwerpunkt befindliche Atom entspricht, weist immer die größte Intensität auf und ist stets streng einfach. *Überhaupt haben wir niemals beobachtet, daß eine theoretisch einfache Schwingung in mehrere Komponenten aufspaltet; diese Tatsache scheint uns von besonderer Bedeutung.*

---

* D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925 (CH_4); Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930 (CCl_4).

** S. Bhagavanta (Ind. Journ. of Phys. **5**, 73, 1930) findet dagegen bei CCl_4 eine andere Zuordnung der Frequenzen, was wohl auf einen Rechenfehler zurückzuführen ist.

*** F. Rasetti, R. G. Dickinson u. R. T. Dillon, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

Mit wachsendem Atomgewicht von X werden inaktiv die Wellenlängen der Eigenschwingungen größer, mit Ausnahme von PO_4. Auch hier könnte die Reihe der Vertreter dieser Molekülgruppe noch vervollständigt werden, z. B. durch

$$ClO_4,\quad CrO_4,\quad TeO_4 \text{ usf.}$$

Die ClO_4-Gruppe wurde bereits untersucht und zwar von Taylor* in $HClO_4$. Er fand die Ramanfrequenzen:

$$8{,}7\,\mu,\quad 10{,}6\,\mu,\quad 16{,}3\,\mu,\quad 22{,}1\,\mu$$

Die Analogie mit der SO_4-Gruppe ist offensichtlich, ClO_4 fügt sich also gut in diese Reihenfolge ein.

Herrn Prof. Dr. Spangenberg-Breslau danken wir für die freundliche Überlassung der Gips- und Alaunkristalle, ebenso Herrn Dr. Seidler-Köthen für die Überlassung der Salmiakkristalle.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, August 1930.

---

* A. Taylor, Trans. Faraday Soc. 1929, S. 830.

Die Polarisation der Ramanstrahlung in Kristallen.

Von **Cl. Schaefer, F. Matossi** und **H. Aderhold** in Breslau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1930.)

Die Ramanspektra von Kalkspat und Natronsalpeter werden in ihrer Abhängigkeit von der Lage der Kristallachse zur Einstrahlrichtung untersucht, und es wird ihr Polarisationssinn bestimmt. Die Theorie von Leontowitsch wird mit den Resultaten nicht in Übereinstimmung gefunden, doch ist eine Abänderung möglich, die dann mit den Beobachtungen im Einklang ist. Gips wird in entsprechender Weise untersucht, wobei besonders die Wasserbanden ein charakteristisches Verhalten zeigen. Die Polarisation der SO_4-Schwingungen läßt sich nicht deuten.

§ 1. Die Polarisation der Ramanstrahlung von Kristallen ist bereits von J. Cabannes* und A. C. Menzies** untersucht worden, nachdem die Tatsache bereits von Raman konstatiert worden war. Cabannes hat Messungen an Kalkspat und Quarz, Menzies an Quarz allein angestellt. Nachdem wir das Ramanspektrum von Kristallen der XY_3- und der XY_4-Radikale systematisch untersucht hatten, haben wir uns auch mit der Frage der Polarisation beschäftigt. Dabei mußten wir uns auf Kalkspat, Natronsalpeter und Gips beschränken, weil nur hiervon genügend große, orientierte Kristalle zur Verfügung standen. Es kam uns zunächst nur auf die Bestimmung des Polarisationssinnes an, genauere Intensitätsmessungen, die bei der Ramanstrahlung wegen der außerordentlich großen Intensitätsunterschiede der Linien auf Schwierigkeiten stoßen, wurden noch nicht ausgeführt.

Die Untersuchung der Polarisation geschah in der Weise, daß in den Strahlenkegel des Streulichtes, das nach der Woodschen*** Versuchsanordnung erzeugt wurde, ein Kalkspat von 5 cm Dicke eingeschaltet wurde, der das Streulicht in zwei zueinander senkrecht schwingende Komponenten zerlegte. Durch eine Linse wurden auf dem Spalt des Spektrographen zwei Bilder abgebildet. Sie ergaben auf der photographischen Platte zwei Spektren mit senkrecht zueinander verlaufender Schwingungsrichtung, die gleichzeitig photographiert werden konnten; die Platten wurden dann auf einem Mikrophotometer von Koch und Goos****

---

* J. Cabannes, Trans. Faraday Soc. 1929, S. 813.

** R. C. Menzies, Phil. Mag. 8, 504, 1929.

*** R. W. Wood, ebenda 6, 729, 1928.

**** Das Photometer war von dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft dem Institut (Frl. Dr. H. Kohn) zur Verfügung gestellt.

registriert und die Schwärzungskurven miteinander verglichen. Die Apparatpolarisation wurde, soweit sie einen Einfluß hatte, auf Grund von Kontrollmessungen berücksichtigt.

Zur leichteren Darstellung der Versuchsergebnisse sei ein Raumachsensystem x, y, z festgelegt. Die x-Achse ist die Einstrahlrichtung; da die Kristalle von oben bestrahlt wurden, fällt sie mit der Vertikalen zusammen. Die eine horizontale Achse sei die y-Richtung; parallel zu ihr wird beobachtet. Die andere Horizontale ist dann die z-Achse.

Bei der Analysierung der Streuspektren mittels der Kalkspatplatte ergab Spektrum 1 jedesmal die vertikale Komponente des elektrischen Vektors, also die Komponente parallel x; Spektrum 2 die horizontale Komponente, d. h. die parallel z.

§ 2. Untersuchungen an Kalkspat. Die Versuche an Kalkspat wurden mit einem Würfel von 15 mm Kantenlänge ausgeführt, bei dem vier Seitenflächen parallel zur Kristallachse verliefen. Der Kristall wurde nacheinander so orientiert, daß einmal die Kristallachse parallel x (Fall 1), dann parallel y (Fall 2) und zuletzt parallel z (Fall 3) verlief. In jedem Falle wurde das gewöhnliche Streuspektrum und dann die beiden mittels der Kalkspatplatte analysierten photographiert.

Schon die drei nicht analysierten, den drei eben erwähnten Kristallorientierungen entsprechenden Streuspektren zeigen untereinander auffällige Abweichungen. Das intensivste ergab sich im Falle 1 (Achse parallel x), das schwächste im Falle 3 (Achse parallel z), und diese beiden Streuspektren zeigten auch erhebliche Unterschiede bezüglich der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Ramanlinien untereinander. Das Streuspektrum im Falle 2 (Achse parallel y) war etwas schwächer als das parallel x, sonst aber diesem gleich. Bei beiden tritt die inaktive 9 μ-Linie am stärksten auf, ebenfalls recht stark sind die langwelligen bei 35 μ und 65 μ, etwas schwächer ist die 14 μ-, und am schwächsten ist die 7 μ-Linie. Im Falle 3 (Achse parallel z) treten dagegen folgende Intensitätsverhältnisse auf: Am stärksten ist die 35 μ-Bande, dann folgen 65 μ, 9 μ, 14 μ und 7 μ. Alle kurzwelligen Ramanlinien haben erheblich von ihrer Intensität gegenüber den beiden anderen Spektren eingebüßt. Auch das Tyndallspektrum ist bei derselben Belichtungszeit in dieser Achsenstellung am schwächsten.

Die Analyse in bezug auf die Polarisationsrichtungen ergab folgendes:

War die Achse des Kristalls parallel x orientiert (Fall 1), so fielen die kurzwelligen Ramantrabanten im Spektrum 1 (Vertikalkomponente) vollständig aus, die langwelligen dagegen waren stark. Im Spektrum 2

(Horizontalkomponente) waren die kurzwelligen mit ihrer gesamten Intensität vertreten, die langwelligen dagegen sehr schwach. Die Tyndallinien waren in 2 stärker als in 1. Bei Einstrahlung parallel der Achse (Fall 1) haben wir danach schärfste Ausprägung der Linien und ausgesprochene Polarisation. Die kurzwellige Ramanstrahlung schwingt vollständig, die Tyndallstrahlung zum größten Teile horizontal, dagegen die langwellige Ramanstrahlung vorwiegend vertikal.

Bei der Orientierung des Kristalls parallel y (Fall 2) verhielten sich alle Ramanlinien und ebenso die Tyndallinien gleich; sie waren im Spektrum 2 (Horizontalkomponente) alle stärker als im Spektrum 1 (Vertikalkomponente). Das Intensitätsverhältnis war ungefähr 2 : 3. Raman- und Tyndallstrahlung schwingen hier überwiegend horizontal.

Daß sich alle Ramanlinien gleich verhalten, finden wir auch bei der dritten Kristallstellung (Achse parallel z). Die größeren Intensitäten treten hier allgemein im Spektrum 1 auf. Die Ramanlinien schwingen bei dieser Kristallage also mehr vertikal, die Tyndallstrahlung erscheint unpolarisiert.

Die soeben besprochenen Ergebnisse seien zur besseren Übersicht in einer Tabelle zusammengestellt. Es bedeutet dabei der Depolarisationsgrad ϱ das Intensitätsverhältnis der vertikalen zur horizontalen Komponente:

$$\varrho = \frac{J_{\text{vert.}}}{J_{\text{horiz.}}} = \frac{J_x}{J_z}.$$

Polarisation der Ramanstrahlung von Kalkspat.

Ramanlinie bei	Orientierung der Kristallachse		
	$\parallel x$ (Fall 1)	$\parallel y$ (Fall 2)	$\parallel z$ (Fall 3)
7 μ	$\varrho = 0$	$\varrho < 1$	$\varrho > 1$
9	$\varrho = 0$	$\varrho < 1$	$\varrho > 1$
14	$\varrho = 0$	$\varrho < 1$	$\varrho > 1$
35,5	$\varrho > 1$	$\varrho < 1$	$\varrho > 1$
65	$\varrho > 1$	$\varrho < 1$	$\varrho > 1$

Es wurde schon erwähnt, daß die Polarisation der Kalkspatstreustrahlung auch von Cabannes beobachtet worden ist. Unsere Resultate weichen jedoch von denen Cabannes' beträchtlich ab, der im übrigen nur zwei Kristallstellungen, und zwar Fall 1 (Achse parallel x) und Fall 3 (Achse parallel z) erwähnt. Er findet z. B.

Ramanlinie bei	Fall 1	Fall 3
9 μ	$\varrho = 0$	$\varrho = 0$
7 und 14 μ	$\varrho = 1$	$\varrho = \infty$

Es verhalten sich bei ihm — im Gegensatz zu uns — die 7 μ-, 9 μ- und 14 μ-Linie nicht gleich. Wir kommen hierauf noch zurück.

Es entsteht die Aufgabe, die experimentell gefundenen Polarisationsverhältnisse bei Kalkspat und ihre Abhängigkeit von der Kristallsymmetrie zu deuten. Die Heranziehung der modernen Theorie ist nicht möglich, da ihr die vollständige Durchrechnung der Probleme des Ramaneffekts für kompliziertere als zweiatomige Moleküle noch nicht gelungen ist. Es hat aber M. Leontowitsch* eine Theorie der Polarisation der Kombinationsstreuung in Kristallen auf klassischer Grundlage gegeben. Sie schließt an eine Arbeit, die derselbe Verfasser in Gemeinschaft mit Landsberg und Mandelstam** über eine allgemeine Theorie des Ramaneffekts in Kristallen veröffentlicht hat, die den Ramaneffekt ebenso wie den Tyndalleffekt auf Dichteschwankungen zurückführt. Der Ansatz geht wie bei der Kristalloptik von dem Dielektrizitätstensor aus und Leontowitsch hat versucht, aus gewissen, durch die Kristallsysteme bedingten Symmetrien dieses Tensors auf die Polarisation der Ramanstrahlung zu schließen. Zu einer eindeutigen Aussage kommt er nur bei den inneren Schwingungen. Er stellt fest, daß die Versuche von Cabannes mit seiner Theorie nicht in Einklang zu bringen sind. Auch unsere Versuche lassen sich mit der Theroie von Leontowitsch nicht ganz zur Deckung bringen, obwohl schon eine erheblich bessere Übereinstimmung besteht.

Leontowitsch unterscheidet einfache und mehrfache Schwingungen, die eine gesonderte Behandlung erfordern. Bei Kalkspat ist die 9 μ-Schwingung einfach, 7 μ und 14 μ dagegen zweifach.

Für die einfache 9 μ-Frequenz findet er, daß ihre entsprechenden Ramantrabanten immer parallel z schwingen müssen, in welcher Lage zur Einstrahlrichtung sich die Kristallachse auch befinde. Nach unserer Tabelle ist dies genau nur im Falle 1 (Achse parallel x) erfüllt, im Falle 2 (Achse parallel y) stimmt es dem Sinne nach, wenn auch nicht quantitativ, im Falle 3 (Achse parallel z) zeigt das Experiment eine schwache entgegengesetzte Polarisation, d. h. eine Schwingung parallel x.

Für die zweifachen Schwingungen bei 7 und 14 μ findet Leontowitsch zwei Möglichkeiten: Einmal können sich diese Schwingungen genau wie die einfache Schwingung bei 9 μ verhalten, oder es ist für sie

Fall 1	Fall 2	Fall 3
$\varrho = 1$	$\varrho = 1$	$\varrho = 0$

* M. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **61**, 548, 1930.

** L. Mandelstam, G. Landsberg, M. Leontowitsch, ebenda **60**, 334, 1930.

Das von uns gefundene untereinander gleiche Verhalten der drei Schwingungen ließe sich also mit der Theorie von Leontowitsch durchaus vereinbaren. Für 7 und 14 μ beständen dann allerdings dieselben Diskrepanzen zwischen Beobachtung und Theorie wie bei der inaktiven 9 μ-Linie.

Der Grund für diese Abweichungen bleibt aufzuklären. Er dürfte nicht in dem Ansatz der Theorie liegen, sondern in den Annahmen, die Leontowitsch bei den Symmetrien des Dielektrizitätstensors von vornherein macht. Über solche Symmetrien lassen sich sehr wenig genaue Aussagen machen, und die Tatsache, daß sich bei Leontowitsch als Ergebnis immer strenge Linearpolarisation zeigt, während die Beobachtungen das nur an einem einzigen Falle ergeben, weist darauf hin, daß bezüglich der Tensorsymmetrien zu weitgehende Vereinfachungen gemacht wurden. Matossi* hat daher, von unseren Versuchen ausgehend, umgekehrt versucht, die Tensorsymmetrien dem Experiment anzupassen. Dabei gelang es tatsächlich, die Beobachtungen und die Theorie in Einklang zu bringen, wenn man der CO_3-Gruppe die Struktur eines gleichschenkligen nicht gleichseitigen Dreieckes zuschreibt.

§ 3. Untersuchungen am Natronsalpeter. Da von Natronsalpeter ebenfalls ein guter achsenorientierter Kristallwürfel vorhanden war, wurden an diesem die gleichen Beobachtungen wie an Kalkspat angestellt. Natronsalpeter wird von manchen Mineralogen schon lange als isomorph mit Kalkspat betrachtet. Die beiden Braggs haben bei ihm röntgenspektroskopisch dasselbe Kristallgitter festgestellt, die ultraroten Absorptionsmessungen von Schaefer und Bormuth** ergaben ein ganz analoges Schwingungsspektrum, bei dem sich auch die Zuordnungen zu der Achsenrichtung entsprachen. Danach waren bei den Ramanspektren ebenfalls zu Kalkspat analoge Resultate zu erwarten, und diese Analogie bot eine gute Kontrolle der Kalkspataufnahmen. Es sei vorweg bemerkt, daß alle Polarisationsverhältnisse vollständig bestätigt wurden.

Nur die nicht analysierten Ramanspektren bei verschiedener Achsenorientierung zeigten einige kleine Abweichungen. Die Unterschiede unter den drei Streuspektren, Achsenrichtung parallel x, y, z, waren weniger augenfällig. Das beste Ramanspektrum ist hier das im Falle 2 (Achse parallel y). Sowohl die kurzwelligen und die langwelligen Trabanten haben bei ihm große Intensität. Bei der Achsenrichtung parallel x (Fall 1) haben wir starke kurzwellige und schwächere langwellige Ramanlinien; im Falle 3

* F. Matossi, ZS. f. Phys. **64**, 34, 1930.
** Cl. Schaefer u. C. Bormuth, ebenda **62**, 508, 1930.

(Achsenlage parallel z) genau das umgekehrte, also starke langwellige und schwächere kurzwellige Trabanten. Diesen Unterschieden gegenüber Kalkspat möchten wir jedoch keine Bedeutung beilegen. Der Natronsalpeterwürfel war nicht so einwandfrei wie der Kalkspat. Er zeigte feine Risse und Sprünge, die in den einzelnen Richtungen verschieden stark waren, senkrecht zur Achse verlief sogar ein sehr starker Sprung, der ausgeblendet werden mußte. Die Streuspektren wurden hierdurch in verschiedener Weise beeinflußt, und wir sind geneigt, darauf die Abweichungen gegenüber Kalkspat zurückzuführen. Die Polarisationsverhältnisse waren die gleichen. Es ist nur noch zu bemerken, daß im Fall 3 (Achsenlage parallel z) die vorwiegende Polarisation parallel x hier erheblich stärker zum Ausdruck kommt. Im übrigen beschränken wir uns darauf, die Einzelheiten in einer entsprechenden Tabelle wie bei Kalkspat wiederzugeben.

Polarisation der Ramanstrahlung von Natronsalpeter.

Ramanlinie bei	Fall 1 Achse $\parallel x$	Fall 2 Achse $\parallel y$	Fall 3 Achse $\parallel z$
7 μ	$\varrho = 0$	$\varrho < 1$	$\varrho \lesssim \infty$
9	$\varrho = 0$	$\varrho < 1$	$\varrho > 1$
14	$\varrho = 0$	$\varrho < 1$	$\varrho \lesssim \infty$
55	$\varrho > 1$	$\varrho < 1$	$\varrho > 1$
105	$\varrho > 1$	$\varrho < 1$	$\varrho > 1$

Auch bei Natronsalpeter verhalten sich die 7 μ- und 14 μ-Schwingungen und die 9 μ-Schwingung gleich und dieses Verhalten scheint damit gegenüber den Messungen von Cabannes an Kalkspat sichergestellt. Es läßt sich nicht übersehen, worauf die Abweichung bei Cabannes zurückzuführen ist. Er benutzte zu seinen Aufnahmen ein Prisma, das in den Achsenrichtungen nicht so gleiche Verhältnisse liefern kann wie der von uns benutzte Würfel. Unsere Versuchsanordnung, bei der die Kalkspatplatte das Bündel des Streulichtes in die beiden Komponenten zerlegt und auf der Ebene des Spaltes zwei getrennte Bilder erzeugt, erscheint ebenfalls günstiger als die Anordnung von Cabannes, der ein Wollastonprisma im Spektrographen hinter dem Kollimator sitzend benutzte. Aus diesen verschiedenen Anordnungen ließen sich wohl andere Ergebnisse für die ganzen Spektren erklären, nicht aber für das verschiedene Verhalten der einzelnen Ramanlinien untereinander.

§ 4. Untersuchungen an Gips. Die Polarisation der Ramanstrahlung wurde noch an der SO_4-Gruppe studiert, und zwar an Gips. Der Gipskristall war ein Parallelepiped von $15 \times 20 \times 10$ mm³. Es war gut rechtwinklig und sorgfältig poliert, so daß in den einzelnen Richtungen nur

Dickenunterschiede vorhanden waren, die durch entsprechend gewählte Belichtungszeiten ausgeglichen werden konnten. Die Platte war aus einem natürlichen Kristall so ausgeschnitten, daß ihre große Fläche eine Spaltungsfläche ist; in ihr liegen die beiden optischen Achsen. Die Mittellinien waren etwa 45^0 gegen die Kanten geneigt. Die Untersuchung wurde daher nicht nach den Achsen orientiert ausgeführt, sondern nach der optischen Normalen orientiert. Es ergaben sich die drei Fälle: optische Normale parallel x, y, z.

Wir erinnern uns, daß bei Gips folgende Ramanfrequenzen gefunden worden waren:

das Kristallwasserdublett bei 2,86 und 2,95 μ;
die erste SO_4-Schwingung bei 8,8 μ;
die zweite (inaktive) bei 9,91 μ;
die dritte (aktive Doppelschwingung) bei 14,8 und 16 μ;
die vierte (inaktive Doppelschwingung) bei 20,3 und 24 μ.

Die Unterschiede zwischen den drei nicht analysierten Spektren bei verschiedener Orientierung der Normale zeigten sich von anderer Art als beim Kalkspat. Die vier SO_4-Schwingungen traten in allen drei Fällen immer mit der gleichen Intensität auf, während bei dem Wasserdublett große Abweichungen festzustellen waren. Im Falle 1 (Normale parallel x) ist das Dublett am deutlichsten ausgebildet, beide Linien sind gut zu sehen, wenn auch die langwelligere etwas stärker ist. Im Falle 3 (Normale parallel z) ist nur die kurzwellige Linie stark vertreten und die langwellige schwach angedeutet. Genau das entgegengesetzte finden wir in Fall 2 (Normale parallel y), wo der langwellige Trabant außerordentlich stark ist und der kurzwellige verschwindet. Das Verhalten der Wasserbanden in den Fällen 1 und 2 ist gut aus den Registrierkurven zu entnehmen.

Es sei noch auf die Wasserbanden im violetten Gebiet des Spektrums hingewiesen. Im Falle 1 sehen wir das Dublett deutlich ausgebildet, in den beiden anderen Fällen müßte wie im Blauen eine einfache Linie auftreten, die aber als Triplett erscheint, da die erregende Hg-Linie bei 3650 Å ein Triplett ist. Daß diese Deutung richtig ist, kann man durch Ausmessen der Linie zeigen. Im Falle 3 ergibt sich z. B.:

Violettes Wassertriplett.

λ (Raman) in Å	λ (Hg) in Å	Eigenfrequenz in μ
4200,8	3663,5	2,86
4190,2	3654,9	2,86
4184,1	3650,3	2,86

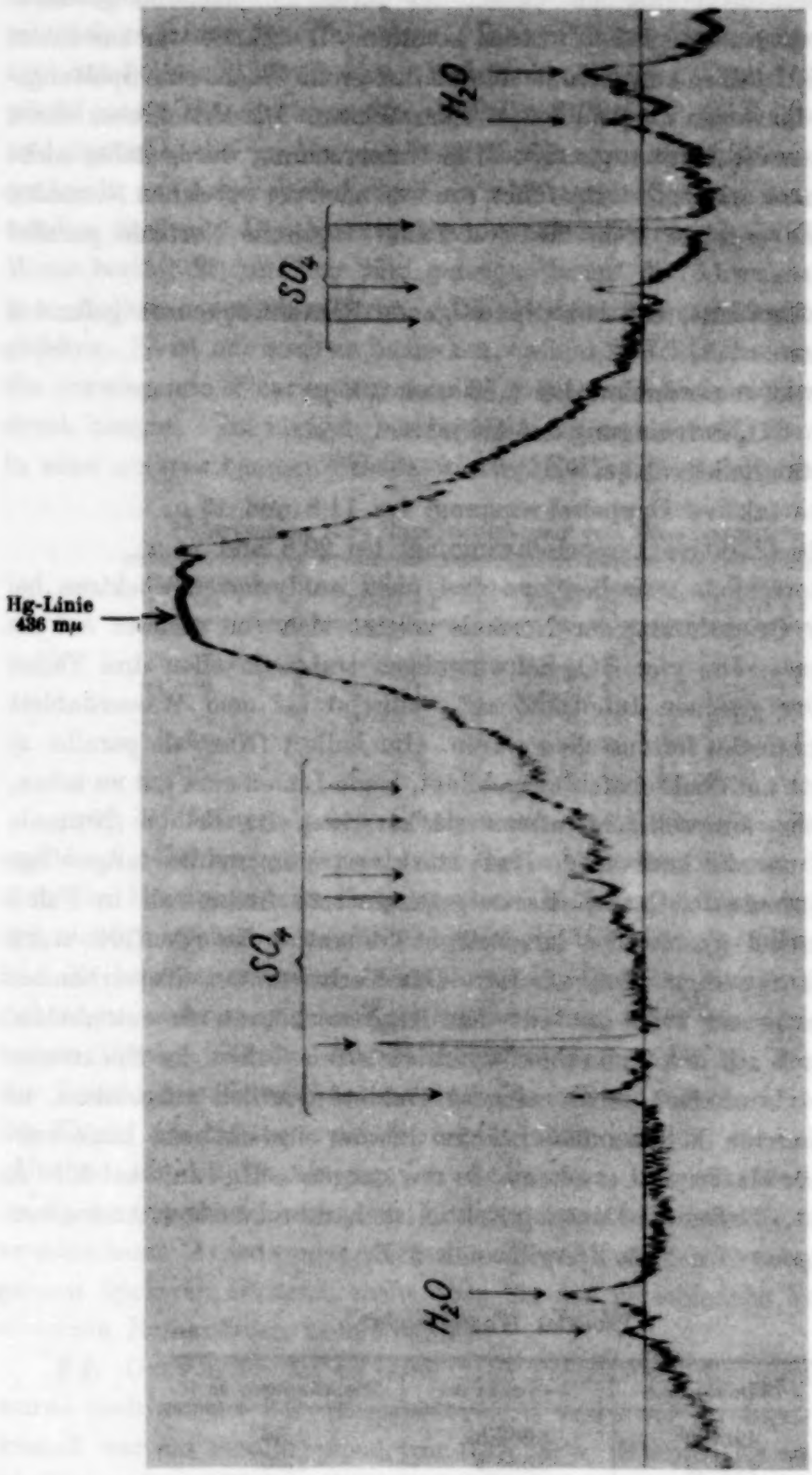


Fig. 1. Gips-Ramanspektrum, Normale $\parallel x$, Fall 1.

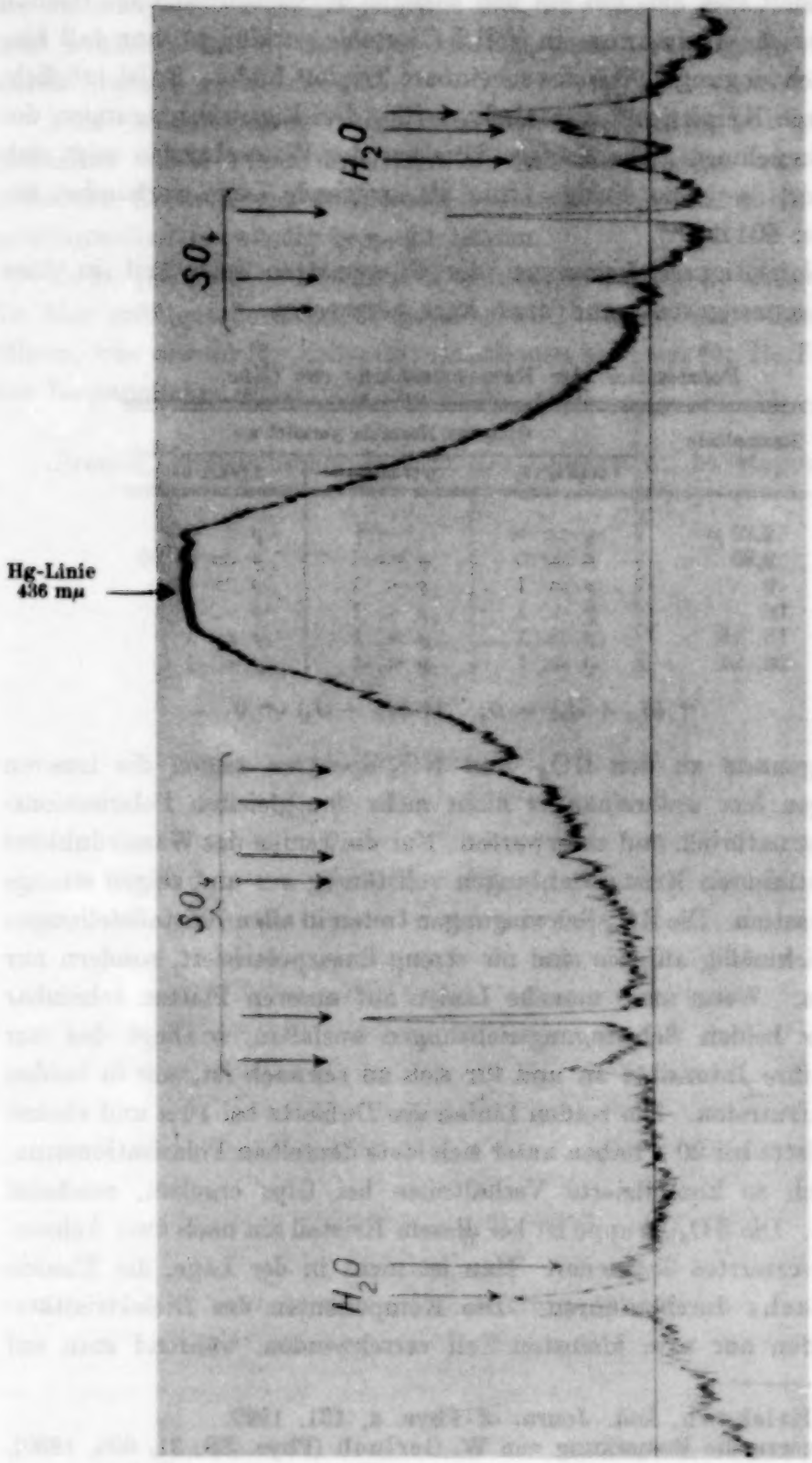


Fig. 2. Gips-Ramanspektrum, Normale ∥ y, Fall 2.

Es handelt sich also um ein und dieselbe Wasserschwingung. Genau ebenso liegen die Verhältnisse in Fall 2 (Normale parallel y), nur daß hier die Wasserschwingung 2,95 μ das scheinbare Triplett bildet. Es ist möglich, daß hierdurch Krishnan* veranlaßt wurde, drei Eigenschwingungen des Wassers anzunehmen. Die richtige Struktur der Wasserbanden zeigt sich aber nur dort, wo eine einzige Linie als erregende Linie vorhanden ist, wie z. B. bei 404 mμ**.

Die Polarisationserscheinungen der Gipsspektren seien erst in einer Tabelle zusammengestellt und dann kurz besprochen.

Polarisation der Ramanstrahlung von Gips.

Ramanlinie bei	Optische Normale parallel zu		
	x (Fall 1)	y (Fall 2)	z (Fall 3)
2,66 μ	$\varrho = \infty$	$-$ †	$\varrho = 0$
2,95	$\varrho = 0$	$\varrho = 1$	$\varrho = \infty$ ††
9	$\varrho = 1$	$\varrho < 1$	$\varrho > 1$
10	$\varrho < 1$	$\varrho < 1$	$\varrho < 1$
15, 16	$\varrho > 1$	$\varrho < 1$	$\varrho = 1$
20, 24	$\varrho < 1$	$\varrho < 1$	$\varrho < 1$

† $(J_x + J_z) = 0$; †† $(J_x + J_z) \backsim 0$.

Im Gegensatz zu den CO_3- und NO_3-Spektren zeigen die inneren Schwingungen hier untereinander nicht mehr den gleichen Polarisationssinn. Das ist natürlich und zu erwarten. Nur die Linien des Wasserdubletts fallen in bestimmten Kristallrichtungen vollständig aus und zeigen strenge Linearpolarisation. Die SO_4-Schwingungen treten in allen Kristallstellungen dagegen gleichmäßig auf, sie sind nie streng linearpolarisiert, sondern nur vorzugsweise. Wenn auch manche Linien auf unseren Platten scheinbar in einer der beiden Schwingungsrichtungen ausfallen, so liegt das nur daran, daß ihre Intensität an und für sich zu schwach ist, um in beiden Spektren aufzutreten. Die beiden Linien des Dubletts bei 16 μ und ebenso die des Dubletts bei 20 μ haben unter sich stets denselben Polarisationssinn.

Daß sich so komplizierte Verhältnisse bei Gips ergeben, erscheint verständlich. Die SO_4-Gruppe ist bei diesem Kristall ein nach zwei Achsenrichtungen verzerrtes Tetraeder. Man ist nicht in der Lage, die Theorie Leontowitschs durchzuführen. Die Komponenten des Dielektrizitätstensors werden nur zum kleinsten Teil verschwinden, während man auf

* K. S. Krishnan, Ind. Journ. of Phys. **4**, 131, 1929.

** Vgl. hierzu die Bemerkung von W. Gerlach (Phys. ZS. **31**, 695, 1930), die durch obige Ausführungen ihre experimentelle Bestätigung findet.

der anderen Seite keine Möglichkeit hat, ihre Werte zu bestimmen. Es muß zunächst darauf verzichtet werden, eine Deutung der gemachten Beobachtungen zu versuchen.

Eine Untersuchung von Polarisationserscheinungen an anderen Kristallen wurde nicht unternommen, da die übrigen zur Verfügung stehenden Kristalle von zu kleinem Volumen waren und so zu große Expositionszeiten notwendig gemacht hätten.

Es ist jedoch erforderlich, daß weitere systematische Untersuchungen die hier größtenteils ungelöst gebliebenen Probleme einer Lösung näher führen, was sowohl für Kristallstrukturfragen als auch für die Erforschung des Ramaneffekts selbst von Bedeutung wäre.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im August 1930.

Der Verlauf der Kraftlinien in Punkten mit verschwindender Feldstärke.

Von **Johannes Jaumann** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. August 1930.)

In Punkten mit verschwindender Feldstärke schneiden die Kraftlinien die Äquipotentialflächen *nicht* senkrecht. Auf ungeladenen influenzierten Leitern treten sie an den Grenzlinien ungleichnamiger Oberflächenladung stets unter 45° ein und aus. Zwei Beispiele werden diskutiert.

Die Frage nach dem *Verlauf der Kraftlinien* in den Punkten eines Feldes, in welchen die *Feldstärke verschwindet*, findet in der mir zugänglichen Lehrbuch-Literatur* keine Behandlung, und es scheint trotz zahlreicher korrekter graphischer Darstellungen in Maxwells „Treatise" diesbezüglich nicht allgemein Klarheit zu herrschen. Z. B. findet sich in M. Plancks „Einführung in die theoretische Physik"** bei der Behandlung des Falles einer in ein homogenes Feld gebrachten leitenden Kugel die Bemerkung, daß auch jene äußersten Kraftlinien, die nicht auf der Kugel endigen, sondern diese nur am Äquator berühren, daselbst *senkrecht zur Oberfläche* ein- bzw. austreten, also eine *Spitze* besitzen, und dies in *bewußtem* Gegensatz zu der daselbst beigegebenen — nach des Verfassers Meinung unkorrekten — Abbildung, welche ganz richtig eine schräge Inzidenz zeigt. Eine kurze Diskussion der Frage erscheint daher mit Rücksicht auf die hervorragende Bedeutung und weite Verbreitung des Planckschen Buches gerechtfertigt.

Schon Gauß sagt in seiner Potentialtheorie***, daß in solchen singulären Punkten der elektrische Vektor nicht notwendig senkrecht auf seinen Niveauflächen stehen müsse. Damit soll gesagt sein, daß die elektrische Kraft $\mathfrak{E}$ in solchen Punkten, die auf gewissen Linien *beliebig nahe* an den „Gleichgewichtspunkt" G, wie wir ihn im Anschluß an Maxwell

---

* Z. B. M. Abraham, Theorie der Elektrizität (auch in der neuesten Auflage). M. Planck, Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. Weber u. Wellstein, Encyclopädie der El.-Mathematik. III. S. Wallentin, Einleitung in die Theorie der Elektrizitätslehre. P. Drude, Physik des Äthers. 2. Auflage. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld. 1. Auflage. H. Pellat, Cours d'Electricité. Bichat et Blondlot, Electricité Statique et Magnétisme. J. Classen, Theorie der Elektrizität und des Magnetismus.

** l. c. S. 32 ff.

*** Gauß, Werke V, S. 201.

nennen wollen, herangeschoben werden können, mit der Niveaufläche, welcher G angehört, einen von 90^0 verschiedenen Winkel einschließen kann. Dies kommt dadurch zustande, daß die Bedingung

$$0 = d\Phi = (d\mathfrak{s} \cdot \operatorname{grad} \Phi) \tag{1}$$

dafür, daß $d\mathfrak{s}$ in der Niveaufläche liegen soll, also auch deren Richtung, unbestimmt wird. Solange aber die Potentialfunktion stetig ist, existieren überall *diskrete* Flächen gleichen Potentials, von denen dort also beliebig viele zusammentreffen können, die nicht alle senkrecht zu einer gegebenen Kraftlinie sind.

Die Diskussion der *Potentialverteilung* und des Verlaufes der Niveauflächen findet sich in Maxwells „Treatise"*. Entwickelt man das Potential Φ in eine Potenzreihe nach den Koordinaten mit dem Ursprung in G, so wird es bei Verschwinden der Ableitungen erster Ordnung desto genauer durch eine quadratische Form dargestellt, je mehr wir uns diesem Punkte G nähern**. Eine Niveaufläche $\Phi - \Phi_0 = \text{const}$ stellt dann wegen Fehlens linearer Glieder stets eine *zentrische* Fläche zweiten Grades dar. Die Laplacesche Gleichung stellt zunächst eine Vorzeichenbedingung zwischen den einfach-quadratischen Gliedern her, welche Ellipsoide und elliptische Zylinder ausschließt. Die Niveauflächen, welche dem Gleichgewichtspunkt G angehören, d. h. $\Phi - \Phi_0 = 0$, stellen somit entweder elliptische Kegel oder zwei sich schneidende Ebenen, alle übrigen Niveauflächen ein- bzw. zweischalige Hyperboloide oder hyperbolische Zylinder dar. Die Laplacesche Gleichung stellt der Öffnung dieser Kegel eine Bedingung und bestimmt, daß im Falle der *Ebenen*, diese *sich nur senkrecht schneiden* können. Dieses Ergebnis hat schon Rankine*** hergeleitet.

Man sieht nun geometrisch ohne weiteres, daß jene *orthogonalen* Trajektorien der Niveauflächenschar um den Gleichgewichtspunkt G, welche entweder in der *Achse* des Kegels und der *hierzu senkrechten Ebene* durch G bzw. in den *Symmetrieebenen* der hyperbolischen Zylinder verlaufen, die Niveauflächen in G *nicht senkrecht durchschneiden*, und daß es die einzigen sind, die G erreichen. Die Kraftlinien erfahren in diesen Punkten stets eine *Knickung um 90°*. Im Falle der hyperbolischen Zylinder,

---

* J. Maxwell, Treatise, deutsche Ausgabe, Bd. I, S. 166 ff.

** Hierbei ist vorausgesetzt, daß nicht alle Ableitungen zweiter Ordnung verschwinden. Letzteres tritt z. B. unter Umständen auf geladenen influenzierten Leitern ein.

*** W. Rankine, Phil. Mag. 4, 28, 1864; zitiert nach Maxwell; die Abhandlung selbst ist mir nicht zugänglich.

der für ebene Felder der einzige ist, *durchschneiden* sich *Kraftlinien und Niveauflächen* also immer *unter 45°*.

Ein triviales Beispiel dieser Art stellt das Feld zweier gleich stark und gleichnamig geladener Punkte dar (Fig. 1). Die Kraftlinien strömen von beiden Punkten in deren Verbindungslinie bis zum Gleichgewichtspunkt G und setzen sich dann in der dazu senkrechten Ebene EE fort, indem sie die Niveaufläche des Punktes G, die einen lemniskatenartigen Meridianschnitt mit dem Doppelpunkt in G aufweist, unter spitzem Winkel treffen und verlassen.

Auf *ungeladenen* influenzierten *Leitern* gibt es stets entgegengesetzt geladene Oberflächenteile, die in *Linien* L aneinandergrenzen müssen, in denen die Feldstärke verschwindet. Hier kann, wie im *ebenen* Felde, nur die Potentialverteilung nach hyperbolischen Zylindern auftreten, welche die Tangentialebene des Leiters und deren Normalebene durch die Tangente von L zu Asymptotenflächen haben. Hier treffen nach obigem die *Kraftlinien immer unter 45°* auf die *Oberfläche*.

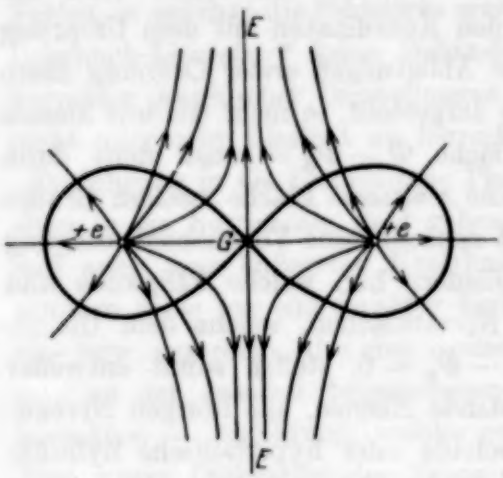


Fig. 1.

Zum Schluß sei als Beispiel hierfür noch das Planecksche Beispiel, nämlich die Gleichgewichtslinie am Äquator der erwähnten leitenden Kugel im homogenen Felde diskutiert. Die Potentialverteilung Φ in Polarkoordinaten (r, ϑ, φ) ist:

$$\Phi = \mathfrak{E}_0 \left(\frac{r_0^3}{r^2} - r \right) \cos \vartheta, \tag{2}$$

wobei r_0 der Kugelradius und $\mathfrak{E}_0$ die homogene Feldstärke im Unendlichen ist. Am Äquator ($r = r_0$, $\vartheta = \pi/2$) verschwinden die nach kartesischen Koordinaten gebildeten Ableitungen erster Ordnung des Potentials und, *abgesehen von den nebenstehenden*, auch alle anderen zweiter Ordnung:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} &= -\mathfrak{E}_0 \frac{3y}{r_0^2}, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z} &= -\mathfrak{E}_0 \frac{3z}{r_0^2}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wobei x die Feldrichtung und die Kugelmitte Ursprung ist. Demnach haben die Niveauflächen in der Nähe eines Äquatorpunktes die Gleichung:

$$(\Phi - \Phi_0)\frac{r_0^2}{3\mathfrak{E}_0} + y\xi\eta + z\xi\zeta = 0, \tag{4}$$

wobei ξ, η, ζ kartesische Koordinaten parallel x, y, z mit dem Ursprung in G sind. Will man das Koordinatensystem in die Meridianebene der Kugel durch G drehen, wobei ϱ die zu ξ normale Koordinate in derselben ist:

$$y = r_0 \cos\varphi, \quad \eta = \varrho\cos\varphi, \quad z = r_0\sin\varphi, \quad \zeta = \varrho\sin\varphi,$$

so folgt

$$(\Phi - \Phi_0)\frac{r_0}{3\mathfrak{E}_0} + \varrho\xi = 0. \tag{5}$$

Die Flächen sind also hyperbolische Zylinder mit der Achse senkrecht zur Meridianebene, also der Äquatortangente. Die Asymptotenebenen sind $\varrho = 0$ (die Tangentialebene) und $\xi = 0$ (die Äquatorebene). Die orthogonalen Trajektorien im Meridianschnitt haben die Gleichung:

$$\frac{d\varrho}{d\xi} = \frac{\dfrac{\partial\Phi}{\partial\varrho}}{\dfrac{\partial\Phi}{\partial\xi}} = \frac{\xi}{\varrho}, \quad \text{d. h.} \quad \varrho^2 - \xi^2 = \text{Const}, \tag{6}$$

es sind Hyperbelscharen mit den Asymptoten $\varrho = \pm\xi$, die mit den Niveauflächen $\varrho = 0$ und $\xi = 0$ in G einen Winkel von 45^0 einschließen; q. e. d.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, August 1930.

Untersuchung des Einflusses adsorbierter Gase auf den Hochfrequenzwiderstand eines Platindrahtes.

Von **Hans Dobretsberger** in Wien.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1930.)

Zur Untersuchung der Gasadsorption wurde der Hochfrequenzwiderstand eines entgasten und mit Stickstoff bzw. mit Kohlendioxyd beladenen Platindrahtes für Radiowellen von 20 m Länge gemessen. Für die Widerstandsmessung bei Hochfrequenz wurde zunächst die Differentialmethode von Hund ausprobiert, die aber für Kurzwellen nicht geeignet erschien. Deshalb wurde die Messung durch Widerstandsvergleichung im Resonanzkreis angewendet, die sich nach einer Abänderung, durch welche die störenden Intensitätsschwankungen des Senders unschädlich gemacht wurden, für die vorliegenden Zwecke eignete. In den Vorversuchen wurde die Empfindlichkeit der Meßmethode für Oberflächenveränderungen an verschiedenen Metalldrähten untersucht. Die Hauptversuche wurden an einem Platindraht ausgeführt, dessen Widerstand für Gleich- und Hochfrequenzstrom im entgasten und gasbeladenen Zustand gemessen wurde, und zwar wurde der Draht mit Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd beladen. Die beobachteten Widerstandsvergrößerungen bei Hochfrequenz in den beiden letzten Gasen konnten auf eine Gasadsorption zurückgeführt werden, während die Widerstandsänderungen im Wasserstoff auch durch eine Platin-Wasserstofflösung verursacht sein konnten.

Einleitung.

Die Gleichstromwiderstandsänderung von Metallen infolge Gasbeladung war schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen, in erster Linie an Palladium, das bekanntlich große Mengen Wasserstoff absorbiert. Knott*, Krakau**, Fischer*** und Puodziukynas**** fanden eine Widerstandserhöhung bei Wasserstoffbeladung, Puodziukynas**** eine solche auch bei Beladung mit Stickstoff. Aber auch bei Platin, das größenordnungsmäßig weniger Gas absorbiert, bei dem also eine eventuelle Deformation des Kristallgitters durch die absorbierten Gase weniger in Betracht kommt, konnte von Bennewitz und Günther†, Kleine†† und Weil††† ein analoges Verhalten bei Wasserstoffbeladung beobachtet werden††††.

* J. Knott, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **12**, 181, 1884; **14**, 171, 1888.
** A. Krakau, ZS. f. phys. Chem. **17**, 689, 1895.
*** F. Fischer, Ann. d. Phys. **21**, 503, 1906.
**** A. Puodziukynas, ZS. f. Phys. **46**, 253, 1928.
† K. Bennewitz und G. Günther, ZS. f. phys. Chem. **111**, 257, 1924.
†† H. Kleine, ZS. f. Phys. **33**, 391, 1925.
††† K. Weil, Dissertation Universität Wien 1929.
†††† Über die Erklärung der abweichenden Resultate von R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1923, siehe die angeführten Arbeiten von K. Bennewitz und G. Günther und H. Kleine.

Da bei diesen Untersuchungen der Einfluß des im Innern des Leiters gelösten Gases festgestellt werden sollte, deren Menge nach Sieverts* proportional der Menge des Absorbens und unabhängig von der Oberfläche ist, so wurde als Meßstrom Gleichstrom verwendet, der sich über den ganzen Querschnitt gleichmäßig verteilt.

Um Widerstandsänderungen durch die an der Oberfläche haftende Gashaut der adsorbierten Gase allein feststellen zu können, benutzte Baily** geeigneten Hochfrequenzstrom, der wegen des Skineffektes nur an der Drahtoberfläche verläuft. Baily entgaste einen oxydierten Kupferdraht durch Glühen im Hochvakuum; nach dem Abkühlen wuchs der Widerstand für Radiowellen von 20 m Länge innerhalb 20 Minuten um einige Prozent. Dieses Glühen wurde nacheinander einige Male wiederholt, wobei die Widerstandserhöhungen stetig kleiner wurden, während die Oxydhaut allmählich verschwand. Die Widerstandserhöhung wird nach Baily durch die an der Oberfläche adsorbierte Luft verursacht. Da solche Widerstandsänderungen nur bei Kupferoxyd, nicht aber bei Kupfer festgestellt werden konnten, so schloß Baily, daß Kupferoxyd leicht die Luftgase adsorbiere, und sie beim Glühen wieder abgebe, während Kupfer entweder die Luftgase nicht meßbar adsorbiere, oder die Gashaut sei nicht leicht zu entfernen. Die Widerstandsänderungen wurden durch die dem Ohmschen Gesetz entsprechenden Stromänderungen im Hochfrequenzkreis festgestellt; als Indikator diente ein Vakuumthermoelement. Die Größe der einzelnen Widerstandsänderungen wurde nur in partes Galvanometerausschlag angegeben.

Problemstellung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Gasadsorption an reinen Metallen mit Hilfe des Skineffektes***. Um Fehler durch Oxydation zu vermeiden, mußte ein Edelmetall gewählt werden. Von diesen wurde Platin bevorzugt, da dieses wegen des hohen Schmelzpunktes ein weitgehendes Entgasen durch Glühen im Hochvakuum bei hoher Temperatur ermöglicht.

Nach Langmuir**** erfolgt die oberflächliche Gasanlagerung an Metallen, die Adsorption, durch primäre Valenzkräfte an der Oberfläche, während die Absorption in ursächlichem Zusammenhang mit der Diffusions-

---

* A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **77**, 591, 1911.

** A. Baily, Phys. Rev. (2) **20**, 154—165, 1922.

*** Die Arbeit wurde von der Assistentin Frau Dr. M. A. Schirmann angeregt und angeleitet.

**** I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361, 1918.

geschwindigkeit steht*. Es muß demnach möglich sein, durch Auswahl geeigneter Gase und Zustandsbedingungen, wo deren Diffusionsgeschwindigkeit für das betreffende Metall also verschwindend klein ist, die Adsorption allein zu messen.

Für Platin besitzt Wasserstoff eine Diffusionsgeschwindigkeit, die um sehr viel größer ist als die der anderen Gase. Zur Erklärung dieser großen Diffusionsgeschwindigkeit wird angenommen, daß der Wasserstoff in Platin vollständig in Ionen dissoziiert ist, was auch aus anderen experimentellen und theoretischen Untersuchungen folgt**. Nach einer Arbeit von Janitzky*** ist es sogar sehr wahrscheinlich, daß nur Wasserstoff in Platin gelöst ist. Nach alledem ist es also beim Platin möglich, die Absorption auszuschalten.

Für die vorliegende Arbeit ist dies notwendig, da der Hochfrequenzstrom bei Platin wegen des hohen spezifischen Widerstandes selbst bei einer Frequenz von $1{,}5 \cdot 10^7$ Hertz schon in merkbare Tiefen unter die Drahtoberfläche eindringt. Nach den theoretischen Ableitungen von Stefan**** und Sommerfeld† läßt sich die Eindringungstiefe des Hochfrequenzstromes bei Leitern mit kreisförmigem Querschnitt berechnen. Für die oben angegebene Frequenz und für eine Meßanordnung mit einer Empfindlichkeit von ein Promille ergibt sich daraus nämlich, daß Widerstandsänderungen, wie sie bei Absorptionsvorgängen in Platin in Betracht kommen, also Gleichstromwiderstandsänderungen von einigen Prozenten, selbst in einer Tiefe von einigen Hundertstel Millimeter unter der Drahtoberfläche den Hochfrequenzstrom noch meßbar beeinflussen.

Es ist also nicht möglich, eine Änderung des Hochfrequenzwiderstandes ohne weiteres der adsorbierten Gasschicht zuzuschreiben, sondern es müssen die vorhin angeführten Überlegungen zu Hilfe genommen werden. Außerdem kann auch durch parallel den Hochfrequenzmessungen ausgeführte Gleichstrommessungen eine Absorption im Innern festgestellt werden.

Aufbau der Apparatur.

Differentialmethode von Hund. Aus der Arbeit von Baily konnte geschlossen werden, daß nur durch Anwendung empfindlicherer Meßmethoden oder noch kürzerer Wellenlängen ein Einfluß absorbierter

---

* A. Sieverts und J. Jurisch, Chem. Ber. **45**, 221, 1912; A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **60**, 129, 1907.

** K. Bennewitz und P. Günther, l. c.

*** A. Janitzky, ZS. f. Phys. **31**, 277, 1925.

**** J. Stefan, Ann. d. Phys. **41**, 400, 1890.

† A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **67**, 233, 1899.

Gase auf den Hochfrequenzwiderstand eines Platindrahtes festgestellt werden kann.

Zunächst wurde versucht, inwieweit die Differentialmethode von Hund*, die für Wellenlängen über 300 m bereits technisch ausgebildet ist**, auf kurze Wellen übertragbar ist. Diese Meßmethode entspricht der von Kohlrausch*** ausgebildeten Gleichstromwiderstandsmessung mit dem Differentialgalvanometer.

Das Prinzip des Differentialtransformators besteht darin, daß über einer Sekundärspule zwei einander gleiche, aber vom Strom in entgegengesetztem Sinne durchflossene Primärspulen angeordnet sind. Die beiden Wicklungen P_1 und P_2 (Fig. 1) müssen gleichgroße Induktion in bezug auf die Sekundärwicklung haben. Schaltet man einen Hochfrequenzstrom auf zwei parallele Zweige, von denen jeder eine der beiden Primärwicklungen enthält, so wird in der Sekundärspule, die mit einem Wechselstromindikator verbunden ist, nur dann kein Strom fließen, wenn die Ströme in den beiden Verzweigungen gleich stark sind und gleiche Phase haben. Die Phasengleichheit konnte mittels zweier in die beiden Primärzweige geschalteter Drehkondensatoren C_1 und C_2 (Fig. 1) eingestellt werden. Wenn dann in beiden Zweigen der Primärwicklungen gleiche Widerstände eingeschaltet sind, so muß die Sekundärspule stromlos sein. Einer der beiden Widerstände war der Versuchsdraht, der im anderen Zweige durch einen Satz von Hochfrequenzwiderständen abgeglichen werden konnte. Als Wechselstromindikator wurde eine aperiodische Detektoranordnung verwendet. Der Meßstrom wurde durch induktive Kopplung einem Kurzwellensender entnommen, dessen Wellenlänge innerhalb 20 und 50 m variiert wurde. Um Induktionswirkungen des Senders auf die beiden Widerstandszweige un-

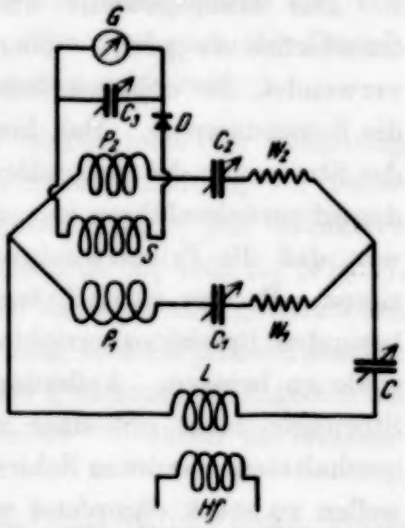


Fig. 1. P_1, P_2 Primärwicklungen des Differentialtransformators. S Sekundärwicklung des Differentialtransformators. C, C_1, C_2, C_3 Drehkondensatoren. W_1, W_2 Widerstände. L Kopplungsspule. D Detektor, G Galvanometer. Hf Hochfrequenzgenerator.

* A. Hund, Arbeiten aus der Techn. Hochschule Karlsruhe **3**, 1913; Jahrb. d. drahtl. Telegr. **10**, 305, 1916.

** A. Hund, Hochfrequenzmeßtechnik, 1928.

*** F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. Berliner Akad. 1883, S. 465; Wiedemanns Ann. **20**, 76, 1883.

wirksam zu machen, wurden diese symmetrisch zum Sender angeordnet. Zur Vermeidung eventueller störender Beeinflussung der Sekundärspule durch die Induktivitäten in den Widerstandszweigen waren diese auch zum Differentialtransformator symmetrisch.

Die direkte Einwirkung des Senders auf die Sekundärspule war gering, da beide durch geeignet unterteilte Stanniolbelege abgeschirmt waren und zueinander normal standen. Experimentell wurde dies dadurch bestätigt, daß bei unterbrochenen Zuleitungen zu den Primärwindungen das an den Detektorkreis geschaltete Galvanometer G (Fig. 1) nur einen relativ kleinen Ausschlag gab.

Das Hauptgewicht wurde auf die Ausgestaltung des Differentialtransformators gelegt. Zuerst wurden als Primärspulen zwei Drahtringe verwendet, die nebeneinander angeordnet waren; innerhalb derselben war die Sekundärspule. Bei dieser Anordnung konnte aber ein Verschwinden des Stromes in der Sekundärspule nicht erreicht werden, was hauptsächlich darauf zurückzuführen war, daß es auf diese Weise nicht leicht zu erreichen war, daß die Primärwindungen auf die Sekundärspule gleich stark induzieren. Es war nämlich technisch schwierig, die beiden Drahtringe ohne besondere Präzisionsvorrichtung in die richtige Entfernung von der Sekundärspule zu bringen. Außerdem konnte die Sekundärspule gegen kapazitive Störungen nicht mit einer zwischen Primär- und Sekundärwicklung eingeschalteten geerdeten Schirmspule* geschützt werden, da diese bei Kurzwellen zu stark dämpfend wirkte.

Bei einem anderen Differentialtransformator wurden die beiden Primärwicklungen nach den Angaben von Hund bifilar geführt und verdrillt, wodurch gleiche Induktionswirkung auf die Sekundärspule leichter erreicht wurde, doch war die Empfindlichkeit sehr gering, vermutlich weil die Kapazität der verdrillten Primärwindungen für die verwendeten hohen Frequenzen einen sehr geringen Blindwiderstand darstellte.

Bei einem weiteren Versuch wurden die beiden Primärwindungen, zwei Drahtkreise, nebeneinandergestellt und die Sekundärwindungen girlandenartig um die Primärkreise herumgewickelt; aber auch bei dieser Anordnung war die Empfindlichkeit zu gering.

Da bei der Differentialmethode die Differenz zweier Ströme gemessen wird, ist die Empfindlichkeit proportional der Meßstromstärke. Da aber diese bereits etwa 50 mA betrug, so konnte eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit durch Vergrößerung des Stromes nicht angestrebt

* F. Trautwein, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **18**, 261, 1921.

werden, da sich sonst der Versuchsdraht störend erwärmt hätte, wie aus Fig. 5 hervorgeht.

Methode der Widerstandsvergleichung.

Wegen der oben auseinandergesetzten Schwierigkeiten, die bei einer Anwendung der Differentialmethode im Bereich der Kurzwellen auftraten, wurde nach einer anderen Meßmethode gesucht. Es wurde die auch in der Hochfrequenztechnik gebräuchliche Methode der Widerstandsvergleichung gewählt, die dann auch bei den endgültigen Messungen angewendet wurde. Allerdings hat sie gegenüber der Differentialmethode den Nachteil, daß sie nicht unabhängig ist von Schwankungen der Meßstromstärke und von Empfindlichkeitsänderungen des Indikators. Dies war auch der Grund, warum zuerst die Differentialmethode bevorzugt worden war.

Der Erregerkreis. Der Röhrensender wurde nach der Schaltung von Dunmore und Engel* ausgeführt, einer Spezialschaltung für kurze Wellen mit induktiver und kapazitiver Rückkopplung. Die induktive Rückkopplung erfolgte durch die beiden Drahtkreise L_1 und L_2 (Fig. 2), die kapazitive durch die Röhre und durch den dazu parallel geschalteten Kondensator C_2. Als Hauptvorzug dieser Schaltung wird die große Konstanz der Wellenlänge angegeben**. Bei den in dieser Schaltung durchgeführten experimentellen Untersuchungen von A. Scheibe*** waren die Wellenlängenänderungen kleiner als 0,1 ‰.

Für die folgenden Untersuchungen wurde eine Philips-Röhre C 509 (mit Wolframheizdraht) benutzt. Den Anodenstrom lieferte eine 70 Volt-Akkumulatorenbatterie, der Heizstrom wurde einem 6 Volt-Akkumulator mit einer Kapazität von 48 Amperestunden entnommen. Um einen möglichst konstanten Heizstrom zu erhalten, wurde auf einen regulierbaren Heizwiderstand verzichtet und statt dessen ein Konstantanwiderstand ein für allemal fix eingestellt. Die Anoden- und Gitterinduktionen L_1 und L_2 bestanden aus einfachen Drahtkreisen von 20 cm Durchmesser und 3 mm Drahtdicke. Ihr gegenseitiger Abstand betrug 4 cm. (In der Fig. 2 sind L_1 und L_2 der Übersichtlichkeit halber nebeneinander gezeichnet; sie sind aufeinandergelegt zu denken.) Um die Schwingungen von den Batterien abzuhalten, wurden die drei Drosselspulen *Dr* mit je 25 Windungen bei einem Durchmesser von 1,5 cm eingeschaltet. Die günstigste Windungszahl

---

* F. W. Dunmore und F. H. Engel, Proc. Inst. Rad. Eng. **11**, 467, 1923.
** F. Banneitz, Taschenbuch d. drahtl. Telegr. 1927.
*** A. Scheibe, Die Erzeugung kurzer elektrischer Wellen. 1925.

wurde experimentell festgestellt*. Die Wellenlänge wurde mit einem Resonanzwellenmesser gemessen.

Meßkreis. Der Meßkreis war mit dem Sender durch den Drahtkreis L_3 (Fig. 3) lose gekoppelt und konnte durch die Drehkondensatoren C_3 und C_4 auf Resonanz abgestimmt werden. Die maximale Kapazität von C_3 war 300 cm, C_4 war ein Zweiplattenkondensator und diente zur Feineinstellung,

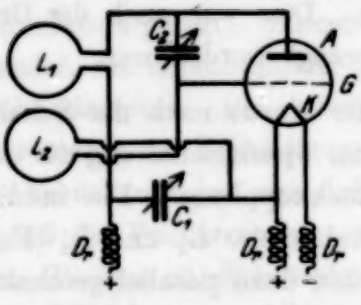


Fig. 2. *A* Anode, *G* Gitter, *K* Kathode der Röhre. L_1, L_2 Anoden- und Gitterinduktion. C_1, C_2 Drehkondensatoren (2000 cm, bzw. 200 cm max. Kapazität). *Dr* Drosselspulen.

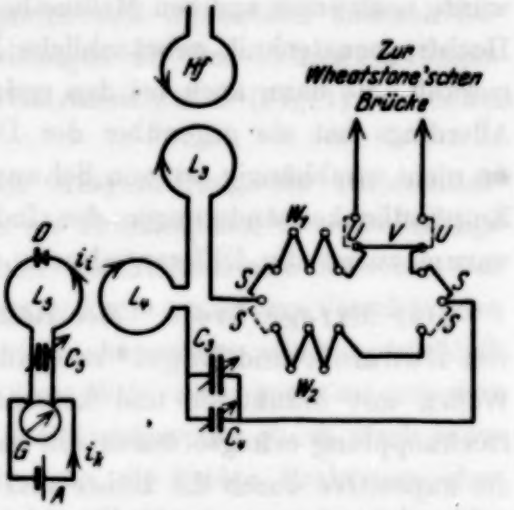


Fig. 3. *Hf* Hochfrequenzgenerator. L_3, L_4, L_5 Induktionskreise. W_1, W_2 veränderliche Widerstände. *S*, *U* Umschalter. C_3, C_4, C_5 Drehkondensatoren. *D* Detektor. *G* Galvanometer. *V* Versuchsdraht. *A* Akkumulator. i_i Indikatorstrom, i_k Kompensationsstrom.

er konnte durch Schnüre aus einer Entfernung von einigen Metern betätigt werden, wodurch der Einfluß der Körperkapazität ausgeschaltet wurde.

Der Versuchsdraht *V* konnte durch die Umschalter *U* zur Gleichstrommessung an eine Wheatstonesche Brücke oder in den Hochfrequenzkreis geschaltet werden.

Durch die beiden Umschalter mit Quecksilberkontakten *S* konnte der Hochfrequenzstrom entweder zum Versuchsdraht oder zu den Vergleichswiderständen W_2 geschaltet werden. Damit in diesen beiden Zweigen die Dämpfung möglichst gleich ist, wurden sie symmetrisch zueinander angeordnet; sie wurden auch symmetrisch zur Achse der Kopplungsspule L_4 aufgestellt, um störende gegenseitige Induktionswirkungen auszugleichen. Die Vergleichswiderstände bestanden aus Konstantandrähten, deren Durchmesser 0,09 bis 0,22 mm betrug. Diese Widerstände wurden mit Gleichstrom geeicht; die wegen der kleinen spezifischen Leitfähigkeit des Konstantan nur geringe Widerstandserhöhung durch den Skineffekt wurde

* A. Scheibe, l. c.

nach den Formeln von Zenneck* berechnet. Die Vergleichswiderstände waren zur Erzielung einwandfreier Kontakte mittels amalgamierter Kupferbügel in Quecksilbernäpfe eingehängt. Um gleiche Dämpfung in den beiden Widerstandszweigen zu erzielen, waren symmetrisch zu W_2 im anderen Zweige ebensolche Quecksilberkontakte angeordnet, die mit Kupferdrähten überbrückt waren (W_1 in Fig. 3). Die Drahtleitungen im Meßkreis waren aus 3 mm, teilweise auch aus 4 mm dickem Kupferdraht hergestellt.

Indikatorkreis. An den Drahtkreis L_4 (Fig. 4) war der Indikatorkreis, ein aperiodischer Detektorkreis, mittels vier Windungen gekoppelt. Als Detektor hatte sich wegen seiner Konstanz ein Kristalldetektor aus Tellur und Rotzinkerz gut bewährt. Um störende Kapazitätswirkungen des Senders aufzuheben, wurde der Detektor nach Angabe von Giebe und Alberti** symmetrisch in die Kopplungsspule geschaltet. Als Stromanzeiger wurde ein Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von $9{,}26 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro pars und 103 Ohm inneren Widerstand verwendet, das durch ein Fernrohr aus einigen Metern Entfernung abgelesen wurde.

Die direkte Einwirkung des Senders auf den Detektorkreis wurde durch Beobachtung des Galvanometerausschlages bei unterbrochenem Meßkreis festgestellt; es zeigte sich dabei nur ein geringer Nullausschlag von einigen partes, der keinen Anlaß zu Fehlern geben konnte.

Zur Vergrößerung der Empfindlichkeit wurde der durch den Detektor gleichgerichtete Strom anfänglich in der üblichen Weise mit Gleichstrom, der einem Akkumulator entnommen wurde, kompensiert. Bei dieser Schaltung fließt durch das Galvanometer nicht der ganze durch den Meßstrom induzierte Indikatorstrom i_i (Fig. 3), sondern die Differenz aus Indikatorstrom i_i und Kompensationsstrom i_k. Daraus geht hervor, daß die Empfindlichkeit ceteris paribus der Meßstromstärke proportional ist.

Auf diese Weise konnte aber kein genügend konstanter Galvanometerausschlag erreicht werden. Die Ursache hierfür war hauptsächlich in den Stromschwankungen des Senders zu suchen. Durch die im folgenden beschriebene Abänderung der Kompensationsschaltung konnte diese Schwierigkeit auf einfache Weise überwunden werden.

Es wurde der Kompensationsstrom nicht wie üblich, einem Akkumulator entnommen, sondern mittels eines aperiodischen Detektorkreises L^6 (Fig. 4)***

---

* J. Zenneck Ann. d. Phys. **11**, 1135, 1903.

** E. Giebe und E. Alberti, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **16**, 242, 1920.

*** Den Detektor D_2 symmetrisch in die Kopplungsspule L_6 zu schalten, wie im Indikatorkreis L_5, ist in diesem Falle nicht notwendig, weil die Kapazitätsströme vom Sender hier nicht störend wirken.

dem Sender selbst*. Da sich die Schwankungen des Senders im Meßkreis und im Kompensationskreis im gleichen Sinne auswirken, so werden sie weitgehend aufgehoben. Die dadurch erreichte Konstanz genügte vollkommen für die vorliegenden Untersuchungen.

Bei Verwendung von Elektronenröhren mit gleicher Charakteristik an Stelle der Kristalldetektoren D_1 und D_2 (Fig. 4) muß es möglich sein, die Stromschwankungen auch quantitativ aufzuheben. Wenn man z. B. die Elektronenröhren als Ventilelektroden anordnet**, so wäre dadurch auch die Einfachheit der Meßanordnung erhalten, was zur Vermeidung von unübersichtlichen Fehlerquellen bei hohen Frequenzen notwendig ist. Für die folgenden Untersuchungen ist aber diese Anordnung nicht geeignet, da die Röhre in dieser Schaltung unempfindlicher ist als ein Kristalldetektor. Eine Steigerung der Empfindlichkeit durch Vergrößerung des Meßstromes anzustreben, ist bei den vorliegenden Untersuchungen wegen der störenden Erwärmung des Versuchsdrahtes nicht möglich. Deshalb wurden diesbezügliche Versuche nicht ausgeführt.

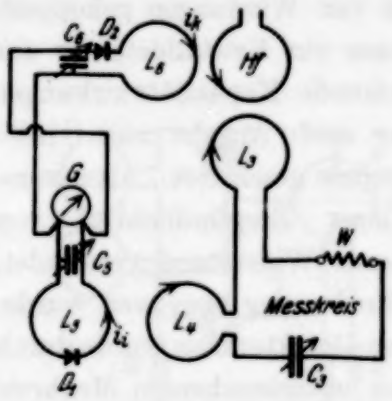


Fig. 4. *Hf* Hochfrequenzgenerator. L_3, L_4, L_5, L_6 Induktionskreise. C_3, C_5, C_6, Drehkondensatoren. W Widerstand. D_1, D_2 Kristalldetektoren. G Galvanometer. i_i Indikatorstrom. i_k Kompensationsstrom.

Der Vorgang bei der Widerstandsmessung war folgender: Zuerst wurde der Versuchsdraht durch den Umschalter U (Fig. 3) in den Meßkreis eingeschaltet und dieser auf Resonanz mit dem Sender abgestimmt, was durch das Maximum des Meßstromes, also durch den größten Ausschlag im Gavanometer festgestellt wurde. Dann wurde durch S (Fig. 3) der Vergleichswiderstand W_2 eingeschaltet, wieder auf Resonanz abgestimmt und der betreffende Ausschlag am Galvanometer beobachtet. Durch Verändern von W_2 konnte der gleiche oder annähernd der gleiche Ausschlag erreicht werden. Die Zwischenwerte wurden durch Interpolation ermittelt. Die Bestimmung eines Widerstandswertes erfolgte durch Mittelwertbildung aus mindestens zehn Einzelmessungen. Die Empfindlichkeit, die je nach der Einstellung des Detektors verschieden war, wurde mittels der geeichten

---

* Ein technischer Vorteil dieser Art der Kompensation im Vergleich zu der sonst üblichen liegt darin, daß beim Aussetzen der Schwingungen im Sender das Meßinstrument nicht überlastet wird.

** W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik, S. 448. Berlin 1922.

Vergleichswiderstände W_2 (Fig. 3) bei jeder Widerstandsbestimmung einige Male gemessen.

Die schon öfter erwähnte Widerstandserhöhung des Platindrahtes durch Joulesche Wärme wurde durch eigene Versuchsreihen bei verschiedenen Drucken und bei verschiedenen Meßstromstärken festgestellt. Es wurde z. B. bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg und einer Meßstromstärke von 47 mA eine Widerstandserhöhung von etwa 9,9% festgestellt. In Fig. 5 ist diese Widerstandserhöhung in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Einschalten des Meßstromes dargestellt. Um sicher zu sein, daß es sich um

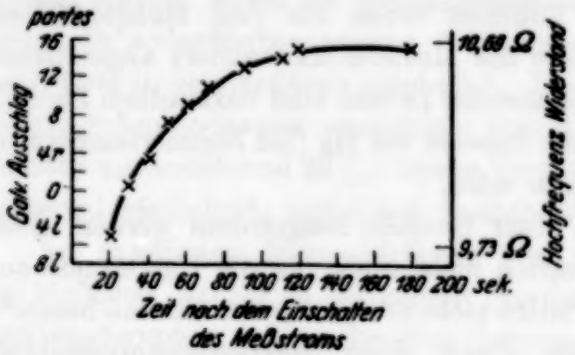


Fig. 5.

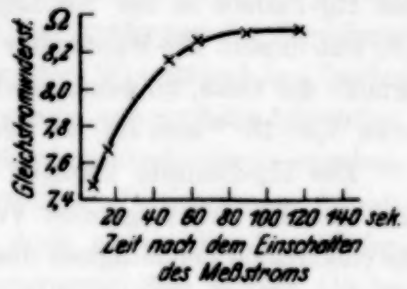


Fig. 6.

eine Widerstandserhöhung durch Joulesche Wärme handelt, wurde bei dem gleichen Druck eine Gleichstrommessung gemacht (Fig. 6). Bei einem Meßstrom, der die gleiche Wärmeentwicklung hervorruft (gleiches $i^2 \cdot w$) ergab sich eine Widerstandserhöhung um 11,5%. Die Differenz ist leicht erklärlich, wenn man den Skineffekt und die Wärmeverluste an der Drahtoberfläche berücksichtigt.

Der Hochfrequenzstrom im Meßkreis wurde hierbei mit einem Vakuumthermoelement gemessen, das nach den Angaben von Klemencic* angefertigt war. Die Eichung des Thermoelements erfolgte mit Gleichstrom**.

Gleichstrommeßanordnung. Für die Gleichstrommessung wurde die Wheatstonebrücke mit 3 m langem Brückendraht verwendet, als Vergleichswiderstand ein Edelmann-Präzisionsstöpselrheostat. Es konnten bei einem Meßstrom von 12 mA noch Widerstandsänderungen von 0,25 ‰ festgestellt werden, wobei eine Widerstandsbestimmung durch Mittelwertbildung aus acht Einzelmessungen erfolgte. Der Einfluß der

---

* J. Klemencic, Ann. d. Phys. **42**, 416, 1891; P. Lebedew, ebenda **4**, 9, 1902.

** S. Loewe, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **6**, 451, 1913.

Jouleschen Wärme auf den Widerstand des Versuchsdrahtes war dabei unmerklich, was durch dessen Konstanz bei Veränderung des Meßstroms festgestellt wurde. Die Zimmertemperatur wurde möglichst konstant gehalten, so daß die Korrekturen, die aus der Temperaturabhängigkeit des Platinwiderstandes berechnet wurden, nur gering waren.

Hochvakuumapparatur. Der Hochvakuumteil der Apparatur war unter Vermeidung von Kittstellen, gefetteten Hähnen und Schliffen zusammengesetzt. Die Drucke wurden mit einem McLeod-Manometer gemessen, das einen Bereich von 10^{-1} bis $6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg hatte. Noch niedere Drucke wurden in der üblichen Weise aus dem Hängenbleiben des Hg-Fadens in der Meßkapillare des McLeod-Manometers abgeschätzt. Die mit diesem Hg-Manometer gemessenen Drucke sind bekanntlich Partialdrucke der Gase, zu denen noch die Tension des Hg (bei Zimmertemperatur etwa $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) zu rechnen wäre.

Die Hg-Dämpfe konnten in einer Gasfalle ausgefroren werden, doch war dies bei den folgenden Versuchen nicht nötig, da die Hg-Dämpfe auf die elektrische Leitfähigkeit des Platins nicht den geringsten Einfluß haben*.

Der Hochvakuumteil konnte durch einen Hg-Barometerverschluß gegen die Pumpen abgesperrt werden. Ein Quarz-Quecksilberdampfstrahlpumpenaggregat ermöglichte ein Abpumpen auf Hochvakuum bei einem Vorvakuum von einigen Millimetern Hg. Dieses Vorvakuum wurde mit einer Ölstiefelpumpe erzeugt. Zur Vergrößerung des Vorvakuumvolumens war eine 8 Liter fassende, mit Hähnen entsprechend absperrbare Glasflasche angeschlossen.

Die Glaswände wurden durch Ionenbombardement nach dem von Schirmann** angegebenen Verfahren der elektrodenlosen Entladung in Quecksilberdampf entgast.

Vorversuche.

Um die Empfindlichkeit der Hochfrequenzmeßmethode für die Feststellung von Veränderungen an Metalloberflächen zu prüfen, wurde die Oberfläche von Kupfer-, Eisen-, Nickel- und Messingdrähten auf mannigfache Weise verändert und deren Widerstandsänderungen festgestellt.

Der Versuchsgang war dabei folgender: In jedem der beiden Widerstandszweige W_1 und W_2 (Fig. 3) wurde mittels Hg-Näpfen ein an seiner Oberfläche gleich vorbehandelter Versuchsdraht eingeschaltet und durch

* H. Kleine, l. c.
** M. A. Schirmann, Phys. ZS. **25**, 633, 1924; **27**, 659, 1926.

Vergleichswiderstände im Meßkreis abgeglichen. Als solche wurden für diese Untersuchungen 2 mm dicke Drähte wahlweise aus Messing, Nickel und Eisen verwendet. Dann wurde an einem der beiden Versuchsdrähte die Oberflächenbehandlung, deren Wirkung untersucht werden sollte, vorgenommen und sein nunmehriger Widerstand wieder durch die Vergleichswiderstände abgeglichen. Dasselbe wurde sodann auch am zweiten Versuchsdraht wiederholt.

Nach diesem Vorgang wurde zuerst der Einfluß einer dünnen Oxydschicht bestimmt. Zwei 37,5 cm lange Nickeldrähte wurden in der Bunsenflamme erhitzt, wobei sie sich augenscheinlich mit einer Oxydhaut überzogen, die Anlauffarben zeigte. Nach dem vollständigen Erkalten wurden die Drähte in den Meßkreis geschaltet. Durch das Entfernen der Oxydhaut mittels Schmirgelpapier erniedrigte sich dann der Widerstand bei beiden Drähten um annähernd 20%. Dieser Versuch wurde, wie auch die folgenden, einigemal wiederholt, wobei sich ähnliche Widerstandsänderungen ergaben.

An oxydierten Messingdrähten von denselben Dimensionen konnte ein ähnliches Verhalten festgestellt werden, doch waren die den Widerstandsänderungen entsprechenden Galvanometerausschläge kleiner als bei den Versuchen am Nickeldraht, da der Hochfrequenzwiderstand der Kupferleitungen des Meßkreises allein bereits größer war als der des Messingdrahtes. Die Berechnung ergab nämlich für die Kupferleitungen des Meßkreises einen Hochfrequenzwiderstand von 0,28 Ohm, für den Versuchsdraht 0,15 Ohm.

Bei den Eisendrähten zeigte sich bei der Einstellung auf das Resonanzmaximum eine sprunghafte Änderung des Galvanometerausschlages. Ähnliche Erscheinungen treten bei zu fester Kopplung mit dem Sender auf, das sogenannte „Ziehen"*. In diesem Falle war aber nicht dieses Ziehen die Ursache, was durch Veränderung der Kopplung festgestellt wurde, sondern die von der Stromstärke abhängige Permeabilität des Eisens, wodurch sich auch der Induktionskoeffizient bei der Einstellung auf Stromresonanz mitändert und dadurch jenes labile Verhalten verursacht.

Versuche an Kupferdrähten fielen negativ aus, doch war dies leicht erklärlich, weil die Meßmethode für so kleine Widerstände ungeeignet war, da der Wirkwiderstand des Meßkreises allein bedeutend größer war als der des Versuchsdrahtes. Rechnerisch ergab sich für die Kupferleitungen des Meßkreises allein ein ungefähr siebenmal so großer Widerstand als für den Versuchsdraht.

---

* W. Seitz, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **15**, 460, 1920.

Um den Einfluß der okkludierten Gase beobachten zu können, wurden analoge Untersuchungen an geätzten und blank geschmirgelten Drähten angestellt, da bekanntlich durch Abschmirgeln die oberflächliche Gasschicht größtenteils entfernt wird, durch Aufrauhung hingegen die Okklusion begünstigt wird. Die Nickeldrähte, die bereits zu den vorhergehenden Versuchen benutzt worden waren, wurden in Salpetersäure ($d = 1{,}40$) abgeätzt, bis sie matt aussahen und sich rauh anfühlten. Dann wurden sie mit destilliertem Wasser abgespült und an der Luft getrocknet. Durch Blankschmirgeln wurde der Hochfrequenzwiderstand verkleinert. Eisendrähte, die mit Salzsäure geätzt waren, zeigten dasselbe Verhalten.

An Messingdrähten konnte der widerstandserhöhende Einfluß einer Amalgamierung festgestellt werden. Die dünne Amalgamschicht wurde durch kurzes Eintauchen in Quecksilbernitrat erzeugt.

Hingegen konnte durch Benetzung mit Wasser an Nickel- und Eisendrähten, die vorher abgeschmirgelt waren, keine Widerstandsänderung beobachtet werden.

Auf den Gleichstromwiderstand hatten die vorerwähnten Oberflächenänderungen durch Oxydation und Ätzung hingegen keinen merkbaren Einfluß, was an den gleichen Versuchsdrähten durch Messungen mit der Wheatstoneschen Brücke festgestellt wurde.

Der Einfluß der Wasserhaut auf den Gleichstromwiderstand konnte durch Oberflächenbehandlung und Messung an der Luft nicht leicht beobachtet werden, wie auch aus der betreffenden Hochfrequenzmessung hervorgeht. Versuche in dieser Richtung wurden deshalb an einem Pt-Band (Länge 16 cm, Dicke 0,2 mm, Breite 2 mm) angestellt, das in ein an die Hochvakuumapparatur angeschlossenes Versuchsgefäß eingebaut war, um durch Abpumpen auf Hochvakuum die zäh anhaftende Wasserhaut entfernen zu können. Derartige Gleichstromwiderstandsänderungen, die mutmaßlich durch die Wasserhaut verursacht sind, hatten bereits Anderson*, Puodziukynas** gelegentlich bei Hochvakuumuntersuchungen beobachtet. Beim Evakuieren auf Hochvakuum wurde von beiden Autoren eine Widerstandsvergrößerung, und beim Einlaß nicht absolut trockenen Gases eine entsprechende Verkleinerung festgestellt, die durch das Verschwinden und Wiederauftreten der Wasserhaut erklärt wurde. Auf diese Möglichkeit einer Erklärung hatte zuerst M. A. Schirmann hingewiesen. Bei der vorliegenden Untersuchung (Fig. 7) konnten

* P. Anderson, Journ. chem. soc. **121**, 1153, 1922.
** A. Puodziukynas, l. c.

ebenfalls analoge Widerstandsänderungen beim Evakuieren auf 10^{-5} mm Hg und beim Einlaß von sicherlich nicht absolut trockener Luft* beobachtet werden; allerdings innerhalb der Fehlergrenze, doch wurde dieser Versuch dreimal hintereinander mit dem gleichen Ergebnis durchgeführt.

Bei einer Gasaufnahme des mit der Wasserhaut versehenen Drahtes muß also das Gas durch die Wasserhaut diffundieren, während sich bei den üblichen Entgasungsverfahren während der Gasabgabe bekanntlich die Wasserhaut mit ablöst.

An diesem Pt-Band wurde auch die Gleichstromwiderstandsänderung infolge der Gasbeladung gemessen, die bei dem durch Glühen entgasten

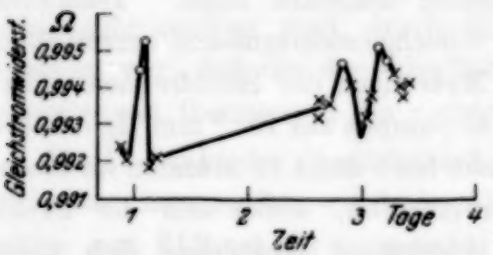


Fig. 7. × Widerstandsmessung in Luft bei Atmosphärendruck. ○ Widerstandsmessung im Hochvakuum.

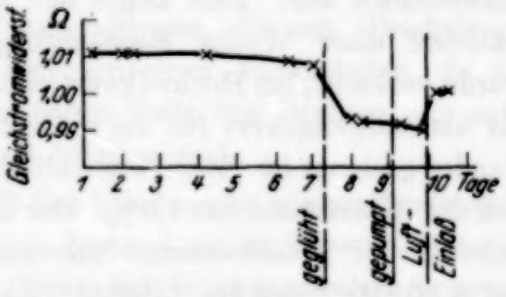


Fig. 8. Widerstandsänderungen infolge Gasbeladung bei Zimmertemperatur.

Metall bereits bei Zimmertemperatur eintritt. Wie aus Fig. 8 hervorgeht, sind diese Änderungen entgegengesetzt den durch die Wasserhaut verursachten und ihrem Betrage nach größer. Diese Beobachtung wurde an Pt unter anderem auch von K. Weil** gemacht. Bodenstein*** hatte schon früher volumenometrisch eine Absorption von Wasserstoff durch Pt bei Zimmertemperatur festgestellt, die aber von Sieverts und Jurisch**** nicht wiederholt werden konnte.

Messungen am Platindraht und daraus gezogene Folgerungen.

Der Versuchsdraht von 40 cm Länge und etwa 0,1 mm Durchmesser befand sich, leicht durchhängend, in einem 6 cm weiten Glasrohr, das an die Hochvakuumpumpe angeschlossen war. Die Durchführung durch die Glas-

---

* Der Gaseinlaß erfolgte zwar über Trockenvorlagen ($CaCl_2$), doch waren die Spuren Wasserdampf, die zur Bildung der Wasserhaut hinreichen, sicherlich trotzdem stets vorhanden.

** K. Weil, l. c.

*** M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. **46**, 736, 1903.

**** A. Sieverts und J. Jurisch, Chem. Ber. **45**, 221, 1912.

wände erfolgte durch 0,5 mm starke, mit dem Versuchsdraht verschweißte Pt-Drähte, an die je etwa 5 cm lange und 0,5 mm dicke Kupferdrähte angeschweißt waren, die zu den 3 mm dicken Kupferdrähten der Meßanordnung führten.

Zur Ermittlung des Gasbeladungszustandes des Pt-Drahtes in bezug auf die Menge der absorbierten Gase wurde dieser vor den eigentlichen Versuchen längere Zeit hindurch durch Beobachtung des Gleichstromwiderstandes bei entsprechender Änderung der Gasbeladung untersucht.

Der Versuchsdraht war bei Inangriffnahme der Versuche bereits seit einigen Monaten im Wasserstrahlvakuum, so daß ein Gleichgewichtszustand anzunehmen war. Dies zeigte sich auch am elektrischen Widerstand, der während einer Woche Beobachtungsdauer konstant blieb. Daraufhin wurde versucht, im Hochvakuum einen Gleichgewichtszustand herzustellen, der als Ausgangswert für die späteren Messungen des Hochfrequenzwiderstandes geeignet ist. Beim erstmaligen Abpumpen auf 10^{-6} mm Hg erhöhte sich der Widerstand um 1,0%. Der Draht blieb dann 41 Stunden im Hochvakuum bei geschlossenem Barometerverschluß, wobei sich der Druck auf $1{,}26 \cdot 10^{-4}$ mm Hg erhöhte; der Widerstand erniedrigte sich dabei wieder bis zu dem Ausgangswert, den er vor dem Abpumpen hatte.

Durch ein neuerliches Abpumpen auf $5 \cdot 10^{-7}$ mm Hg erhöhte sich wieder der Widerstand um 0,9% und ging dann wieder innerhalb der nächsten 25 Stunden um ebensoviel zurück. Es liegt nahe, diese Änderungen durch den Einfluß der aus der spontanen Gasabgabe der Glaswände stammenden Wasserhaut zu erklären, besonders bei Vergleichung mit dem betreffenden Vorversuch. Bei dem folgenden Entgasen der Glaswände durch Ionenbombardement, das öfter wiederholt wurde, wurde beobachtet, daß sich der Widerstand dabei um maximal 0,7% erhöhte; nachher verringerte er sich im Hochvakuum wieder spontan innerhalb 24 bis 48 Stunden um denselben Betrag.

Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten gab M. A. Schirmann, wonach durch den starken Austritt aktiver Gase aus den Glaswänden die Möglichkeit einer stärkeren Absorption für den Draht besteht, die auch bereits bei Zimmertemperatur merkbar sein kann, wie der in Fig. 8 dargestellte Vorversuch zeigt.

Diese Widerstandsänderungen durch Abpumpen und Entgasung wurden nach öfterer Wiederholung kleiner und der Widerstand nahm einen konstanten Wert an. Nun wurde der Draht 3 Minuten im Hoch-

vakuum durch Joulesche Wärme auf Rotglut erhitzt*, um festzustellen, ob der Draht dadurch bereits merkbar Gas abgibt, was auf eine weitgehende Gasbeladung schließen ließe. Eine Widerstandsverminderung um 0,7% bestätigte diese Vermutung.

Der so erreichte Widerstandswert änderte sich während der folgenden fünf Tage nicht mehr.

a) Versuche im Wasserstoff. Nach den Ausführungen in der Einleitung konnte bei diesen Versuchen die Adsorption allein nicht bestimmt werden, da Änderungen des Hochfrequenzwiderstandes auch bei gleichbleibendem Gleichstromwiderstand durch Absorption in den der Oberfläche nahen Teilen des Drahtes verursacht werden können. Bei diesen Versuchen handelt es sich nur darum, geringe Gasbeladungen, die mit Gleichstrom nicht mehr meßbar sind, durch Hochfrequenzstrom festzustellen, da zu erwarten war, daß die der Oberfläche nahen Teile des Drahtes mit aufgenommenen Gasmengen am dichtesten beladen sind.

Der Pt-Draht, der ziemlich stark mit Gas beladen war, wie aus den letzten Versuchen hervorgeht, wurde in diesem Zustand einer Wasserstoffatmosphäre von 615 mm Hg ausgesetzt. Dieser wurde elektrolytisch erzeugt und zur Reinigung von Halogenen und Sauerstoff durch Waschflaschen mit Kalilauge, Kaliumpermanganat und Natriumhydrosulfit geleitet, und zur Entfernung der letzten Sauerstoffreste über einen elektrischen Ofen, der mit Kupfer beschickt war. Die Trocknung erfolgte durch $CaCl_2$ und P_2O_5. Der Einlaß des Fremdgases ins Hochvakuum mußte bei der vorhandenen Anordnung über das Vorvakuum geschehen, doch konnte der gewünschte Reinheitsgrad durch wiederholtes Abpumpen und Einlassen beliebig gesteigert werden. Da bereits nach zweimaligem Gaseinlaß auf 615 mm Hg in ein Vakuum von 3 mm Hg auf ein Volumenteil H_2 nur mehr $23{,}9 \cdot 10^{-6}$ Volumenteile Luft kommen, so wurde von einer weiteren Wiederholung abgesehen.

Durch den Wasserstoffeinlaß änderte sich der Gleichstromwiderstand nicht, der Hochfrequenzwiderstand erhöhte sich um 0,53%. Nach einem darauffolgenden 48 Minuten dauernden Glühen des Drahtes bei Rotglut erhöhte sich der Hochfrequenzwiderstand um weitere 1,75%, während mit Gleichstrom keine Änderung festgestellt werden konnte (Fig. 9).

---

* Entsprechend den Arbeiten von H. Kleine und R. Suhrmann (l. c.) wurde mit Unterbrechungen geglüht und zwar dauerte eine Einzelglühung sowie die darauffolgende Abkühlung je 10 sec. Diese Art des Glühens wird im folgenden als „intermittierendes Glühen" bezeichnet.

Zwecks Wiederholung wurde auf Hochvakuum gepumpt, wobei sich der Hochfrequenzwiderstand um 0,70% verkleinerte, durch intermittierendes Glühen im Hochvakuum um weitere 0,61% (Fig. 9). Der Gleichstromwiderstand zeigte dabei die auch schon bei den Versuchen im Hochvakuum (S. 348) beobachtete Erhöhung mit darauffolgendem Rückgang, die der Wasserhaut zugeschrieben wurde. Im Laufe der folgenden 15 Stunden

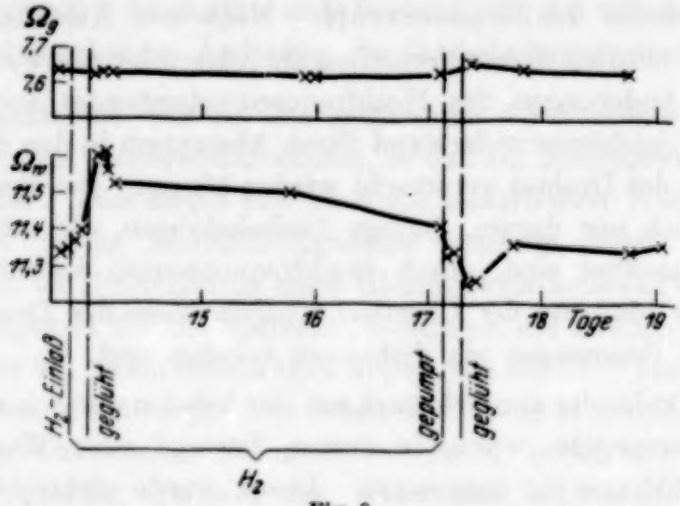


Fig. 9.
Untersuchung der Änderungen des Gleich- und Hochfrequenzwiderstandes im Wasserstoff.

erhöhte sich der Hochfrequenzwiderstand um 0,89%, was einer Gasaufnahme zufolge der noch nicht entgasten Glaswände entspricht. Wie aus Fig. 10 hervorgeht, erhöhte das elektrodenlose Entgasen der Glaswände den Hochfrequenzwiderstand ebenso wie den Gleichstromwiderstand. Da mit Gleichstrom regelmäßig Widerstandsvergrößerungen durch das Entgasen der Glaswände beobachtet wurden, die mit einer Gasaufnahme des Drahtes erklärt wurden, so ist auch für eine entsprechende Änderung bei Hochfrequenz dieselbe Ursache anzunehmen.

Während eines weiteren Glühens drang durch eine Undichtigkeit Luft in den Hochvakuumraum und erhöhte dort den Druck auf $9 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Trotzdem hatte sich der Gleichstromwiderstand um 0,70% erniedrigt, der Hochfrequenzwiderstand dagegen um 2,1% erhöht (Fig. 10). Dies kann auch ohne Zuhilfenahme einer Adsorption zwanglos erklärt werden, wenn man annimmt, daß der Draht im Innern schon weitgehend entgast war, als die Luft eindrang, die dann hauptsächlich in den der Oberfläche nahen Teilen des Drahtes absorbiert wurde.

Der Wasserstoffeinlaß wurde noch zweimal wiederholt, wobei sich ähnliche Widerstandsänderungen ergaben, wie aus Fig. 10 und 11 ersichtlich ist.

b) Versuche im Stickstoff und Kohlendioxyd. Diese Untersuchungen wurden unmittelbar anschließend an die Wasserstoffserie angestellt.

Vorerst wurde durch mehrmaliges Evakuieren, elektrodenloses Entgasen der Glaswände und intermittierendes Glühen des Drahtes der Wasser-

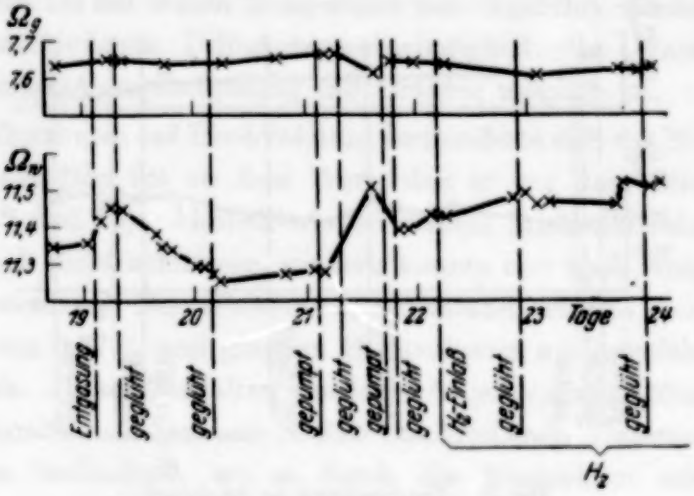


Fig. 10. Untersuchung im Wasserstoff.

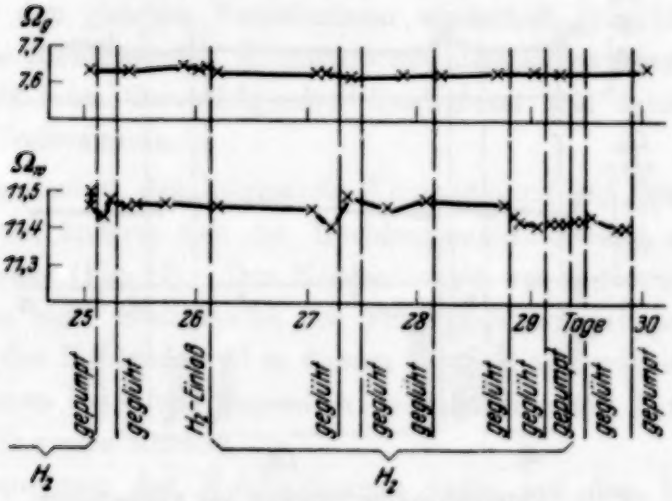


Fig. 11. Untersuchung im Wasserstoff.
Ω_g = Gleichstromwiderstand. Ω_w = Hochfrequenzwiderstand.

stoff möglichst vollständig aus der Apparatur sowie aus dem Versuchsdraht entfernt. Die dadurch erreichten Widerstandsverminderungen bei Gleich- und Hochfrequenzstrom, die in Fig. 12 ersichtlich sind, lassen auf einen Erfolg dieses Verfahrens schließen.

Nachdem der Widerstand während einer längeren Beobachtungszeit gleich geblieben war, wurde Stickstoff bis zu 757 mm Hg eingelassen. Dazu

wurde technisch erzeugter Bombenstickstoff verwendet. Die Gasreinigung und Trocknung war die gleiche wie die beim Wasserstoffeinlaß verwendete; ebenso der Vorgang des Gaseinlasses*.

Eine Hochfrequenzwiderstandsmessung kurz nach dem Stickstoffeinlaß zeigte keine Veränderung, erst nach ungefähr 20 Stunden war eine

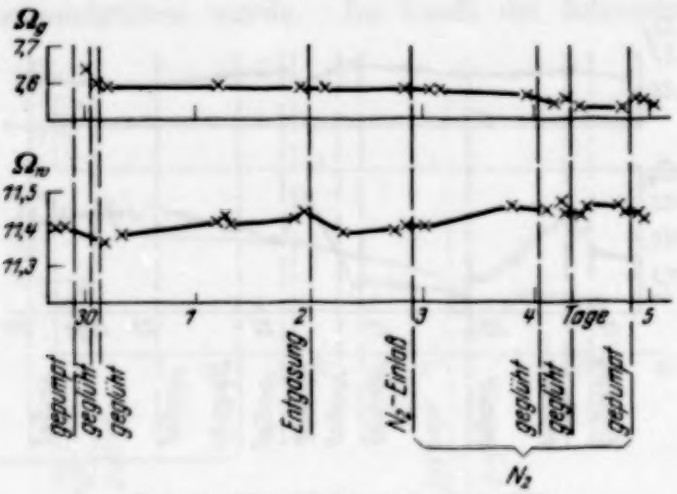


Fig. 12. Untersuchung im Stickstoff.

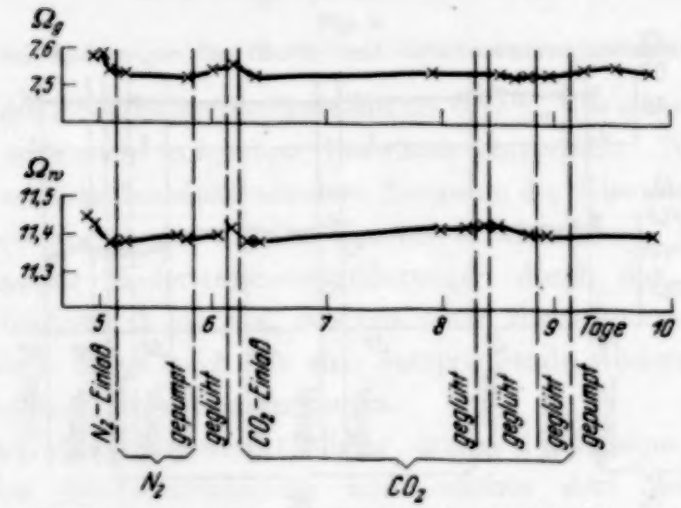


Fig. 13. Untersuchung im Stickstoff und Kohlendioxyd.
Ω_g = Gleichstromwiderstand. Ω_w = Hochfrequenzwiderstand.

Erhöhung um 0,44% festzustellen, als deren Ursache eine Gasadsorption anzunehmen ist. Der Gleichstromwiderstand veränderte sich nicht, wie von vornherein zu erwarten war. Nach dem Erhitzen des Drahtes auf Rotglut veränderte sich der Hochfrequenzwiderstand nicht merklich; wie aus der Fig. 12 hervorgeht, gruppieren sich die einzelnen Werte um einen gleich-

* Die Verunreinigung durch restliche Luft nach zweimaligem Gaseinlaß errechnete sich nur mehr zu $15{,}80 \cdot 10^{-6}$ Volumenteile pro Volumenteil Stickstoff.

bleibenden Mittelwert. Es war also offenbar vor dem Glühen durch das bloße Stehenlassen bei Zimmertemperatur in Stickstoffatmosphäre ein Gleichgewichtszustand für den adsorbierten Stickstoff erreicht worden. Der Gleichstromwiderstand erniedrigte sich nach dem Glühen um 0,45%. Diese Änderung kann auf ein Herausdiffundieren von gelöstem Wasserstoff aus dem Draht bei der hohen Temperatur zurückgeführt werden, da wegen der sehr verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff und Stickstoff eine weitere Entgasung des Drahtes möglich ist.

Durch Abpumpen auf Hochvakuum verminderte sich der Hochfrequenzwiderstand ungefähr bis zu dem Wert, den er vor dem Stickstoffeinlaß hatte (Fig. 12 und 13). Ähnlich wie bei diesem Stickstoffeinlaß trat diese Änderung auch nicht sofort ein, sondern konnte erst nach einigen Stunden festgestellt werden. Der Gleichstromwiderstand erhöhte sich durch das Evakuieren um 0,47% und ging im Hochvakuum um ungefähr ebensoviel wieder zurück. Dieses Verhalten wurde im folgenden noch öfter festgestellt und auch bereits bei den auf S. 348 beschriebenen Untersuchungen im Hochvakuum beobachtet, wo es durch die Wasserhaut erklärt wurde.

Um die vorgeschriebenen Ergebnisse zu sichern, wurde der Stickstoffeinlaß unter den gleichen Verhältnissen wiederholt (Fig. 13), doch war diesmal keine Änderung des Hochfrequenzwiderstandes festzustellen, desgleichen auch beim darauffolgenden Evakuieren und intermittierenden Glühen im Hochvakuum.

Auch als anstatt des Stickstoffs Kohlendioxyd auf 762 mm Hg eingelassen wurde, änderte sich der Hochfrequenzwiderstand nur innerhalb der Fehlergrenze (Fig. 13). Das Kohlendioxyd war industriell hergestellt und stand in einer Stahlflasche zur Flüssigkeit komprimiert, zur Verfügung. Da das Kohlendioxyd in diesem Zustand sehr rein ist, wurde von einer besonderen Reinigung abgesehen; es wurde nur mit P_2O_5 getrocknet und durch Glaswolle filtriert.

Das Abpumpen des Kohlendioxyds hatte auf den Hochfrequenzwiderstand ebenfalls keinen Einfluß. Nur durch langandauerndes Pumpen und Entgasen war ein gutes Vakuum zu erreichen, was durch die große Adsorptionsfähigkeit des Glases für Kohlendioxyd zu erklären ist, die von Durau* experimentell auf volumetrische Weise bestimmt wurde.

Bei einer Wiederholung des Kohlendioxydeinlasses (Fig. 14) änderte sich der Hochfrequenzwiderstand wieder nicht wesentlich. Wie aus Fig. 14 hervorgeht, sind zwar kleine Änderungen beim Glühen im Kohlendioxyd

* F. Durau, ZS. f. Phys. **37**, 419, 1926.

zu beobachten, und zwar eine Verkleinerung beim ersten Glühen um 0,27%, und bei einem weiteren Glühen eine Vergrößerung um denselben Betrag, doch sind diese Änderungen zu klein, als daß daraus Schlüsse gezogen werden könnten.

Die Versuche mit Stickstoff und Kohlendioxyd wurden nun in der gleichen Reihenfolge wiederholt, jedoch mit durchweg höheren Glühtemperaturen.

Zunächst wurde das Kohlendioxyd durch mehrstündiges Pumpen, durch elektrodenloses Entgasen der Glaswände und Glühen des Drahtes

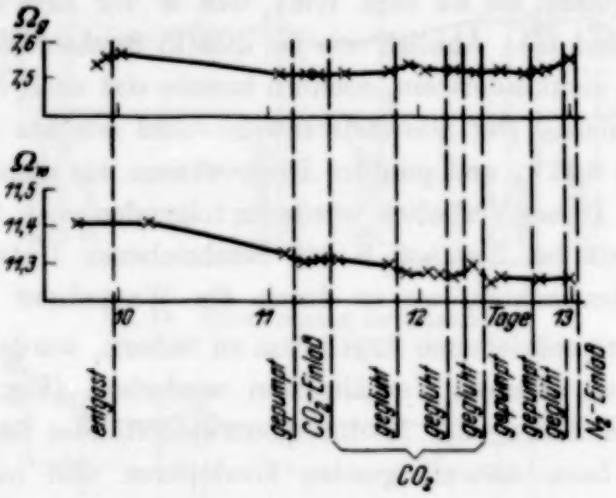


Fig. 14. Untersuchung im Kohlendioxyd.
Ω_g = Gleichstromwiderstand. Ω_w = Hochfrequenzwiderstand.

aus der Apparatur entfernt. Das Glühen geschah aber von nun an nicht mehr intermittierend, wodurch besonders das Drahtinnere entgast wird, sondern dauernd, wodurch besonders die Oberfläche von Gas befreit wird, da es bei unseren Versuchen in erster Linie auf die Entgasung der Oberfläche ankommt, während die im Innern noch etwa vorhandenen Gasmengen nicht mehr störend waren, wie aus den bisherigen Untersuchungen hervorgeht.

Danach wurde Stickstoff auf 762 mm Hg eingelassen (Fig. 15). Dieser war, wie vorhin das Kohlendioxyd, ohne besondere Reinigung der Stahlflasche entnommen und mit P_2O_5 getrocknet*. Der Gaseinlaß erfolgte in der gleichen Art wie früher.

---

* Da der Bombenstickstoff für die vorliegenden Versuche als genügend rein angesehen werden konnte, wie auch aus den folgenden Ergebnissen hervorgeht. Durch die Ausschaltung der Waschflaschen konnte auch eine bessere Trocknung des Gases erreicht werden.

Nach dem Glühen des Drahtes bei heller Rotglut im Stickstoff erhöhte sich der Hochfrequenzwiderstand um 0,62%, was einer Gasadsorption zuzuschreiben ist, zumal durch das darauffolgende Evakuieren eine Verkleinerung des Widerstandes um denselben Betrag eintrat.

Das nunmehrige Glühen im Hochvakuum bewirkte eine weitere Widerstandsverminderung, für Gleichstrom um 0,71% und für Hochfrequenzstrom um 0,27 % (Fig. 15), was durch Entgasung der Drahtoberfläche und des Drahtinnern zu erklären ist.

Bei einer Widerholung des Stickstoffeinlasses (Fig. 15) konnte nunmehr auch ohne Glühen im Stickstoff eine Erhöhung des Hochfrequenzwider-

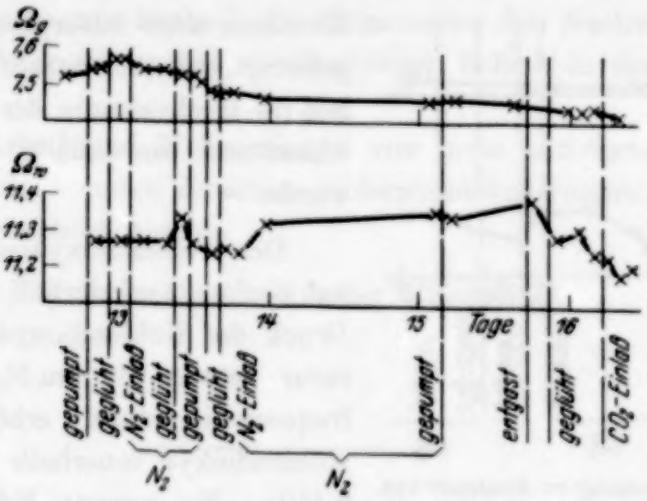


Fig. 15. Untersuchungen im Stickstoff.
Ω_g = Gleichstromwiderstand. Ω_w = Hochfrequenzwiderstand.

standes beobachtet werden, was einer Adsorption des so aktivierten Drahtes entspricht. Diese Widerstandserhöhung betrug 10 Stunden nach dem Gaseinlaß 0,71%. Der Stickstoff hatte in der Apparatur einen Druck von 756 mm Hg und er war, wie vorhin, ohne besondere Reinigung der Vorratsflasche entnommen und mit P_2O_5 getrocknet. Der Gleichstromwiderstand ging im Stickstoff noch weiter herunter, was auf eine fortgesetzte Entgasung hinweist, die durch das Glühen im Hochvakuum eingeleitet war.

Nach den Ergebnissen der beiden letzten Stickstoffversuche war es wahrscheinlich, daß unsere Versuche im Kohlendioxyd wegen zu niedriger Glühtemperatur beim Entgasen negativ ausgefallen waren. Deshalb wurden die betreffenden Untersuchungen wiederholt.

Der Stickstoff wurde zunächst durch siebenstündiges Pumpen und durch elektrodenloses Entgasen aus der Apparatur entfernt. Bei diesem Entgasen war eine 0,44 %ige Widerstandserhöhung bei Hochfrequenz zu beobachten (Fig. 15), wie sie schon bei den Versuchen im Wasserstoff festgestellt wurde

und die nach den dort angeführten Gründen einer Gasaufnahme zuzuschreiben ist. Dafür spricht auch die durch das darauffolgende Glühen verursachte Verkleinerung des Hochfrequenzwiderstandes um 1,05%, die in Fig. 15 ersichtlich ist. Jener verminderte sich darauf im Hochvakuum und auch noch kurze Zeit nach dem Kohlendioxydeinlaß um weitere 0,85%.

Im Kohlendioxyd, das auf 764 mm Hg eingelassen wurde, vergrößerte sich der Hochfrequenzwiderstand ohne Glühen innerhalb 16 Stunden um 0,85% (Fig. 16), was einer Adsorption von Kohlendioxyd entspricht. Die Annahme einer Adsorption wird dadurch gefestigt, daß nach darauf folgendem Glühen im Hochvakuum der Hochfrequenzwiderstand um 0,62% wieder kleiner wurde.

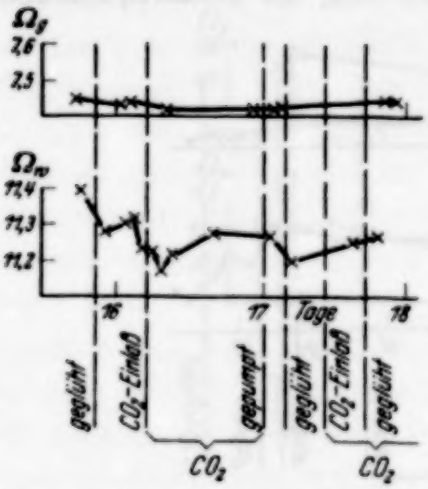


Fig. 16. Untersuchung im Kohlendioxyd.
Ω_g = Gleichstromwiderstand.
Ω_w = Hochfrequenzwiderstand.

Der Kohlendioxydeinlaß wurde darauf nochmals wiederholt (Fig. 16). Der Druck des Kohlendioxyds in der Apparatur betrug 757 mm Hg. Der Hochfrequenzwiderstand erhöhte sich im Kohlendioxyd innerhalb 12 Stunden um 0,45%. Ein weiteres Erhitzen auf helle Rotglut hatte wenig Einfluß mehr auf den Widerstand.

Nach den in der Problemstellung genannten Gründen können die im vorhergehenden beschriebenen Hochfrequenzwiderstandsänderungen im Stickstoff und Kohlendioxyd nur einer Adsorption der betreffenden Gase an der Oberfläche des Pt-Drahtes zugeschrieben werden. Gegenüber den Messungen der Gasadsorption auf volumenometrischem oder chemischem Wege* hat die Methode vermittelst des Skineffektes den Vorzug einer direkten Messung. Auf den Hochfrequenzwiderstand hat nur die Gasbeladung in den der Drahtoberfläche nahen Teilen einen Einfluß, wogegen bei den volumetrischen und chemischen Methoden die Gasbeladung der Apparaturteile, insbesondere der Glaswände, trotz entsprechender parallel laufender Blindversuche infolge des schwer kontrollierbaren Gasbeladungszustandes Anlaß zu Fehler geben kann.

* F. Durau, l. c.; I. Langmuir, l. c.

Zusammenfassung der Meßergebnisse.

1. Es wurden zum ersten Male Oberflächengasschichten auf reinen Metallen mit Hilfe des Skineffektes festgestellt.

2. Ein Pt-Draht, dessen Oberfläche durch Glühen im Hochvakuum entgast ist, kann Stickstoff und Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur adsorbieren, was durch eine Vergrößerung des Widerstandes für Hochfrequenz direkt erschlossen wurde.

3. Diese Widerstandsvergrößerung konnte durch Entgasen der Drahtoberfläche im Hochvakuum wieder rückgängig gemacht werden.

4. Beim Wasserstoff, der vom Pt sowohl absorbiert, als auch adsorbiert wird, kann die genannte Methode des Skineffektes den Nachweis noch geringster Gasänderungen in den oberflächlichen Schichten des Pt-Drahtes erbringen.

5. Da Stickstoff und Kohlendioxyd von nicht aktiviertem Pt nicht absorbiert werden, konnten derartige Widerstandsänderungen mit Gleichstrom nicht beobachtet werden.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

Über Aktivierung und Sorption von Edelgasen durch Palladium (Argon, Neon, Helium).

Von **M. E. Klarmann** in Wien.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1930.)

In vorliegender Arbeit ist untersucht worden, ob Palladium die Edelgase Argon, Neon und Helium aufnehmen kann. Es zeigte sich, daß entsprechend vorbehandeltes (aktiviertes) Palladium **319** Vol. Argongas (in Einheiten des Bandvolumens gerechnet) aufgenommen hat, der Widerstandsanstieg betrug dabei **24%**. Von Neongas wurden sogar **446** Vol. bei einem Widerstandsanstieg von **33%** aufgenommen. Es wurde auch eine deutliche Heliumgasaufnahme festgestellt, wenn auch keine quantitativen Angaben (wie des näheren in der Arbeit ausgeführt wird) gemacht werden konnten.

Zur Frage über die Sorption von Edelgasen durch Metalle* wird im folgenden eine ausführliche Untersuchung unternommen, inwieweit eine Aufnahme (Sorption) von Argon, Neon und Helium durch Palladium stattfindet. Schon in früheren Arbeiten ist festgestellt worden, daß zwischen der Gasaufnahme bzw. Gasabgabe durch Metalle und der Änderung ihres elektrischen Widerstandes eine bestimmte Beziehung besteht.

Zum Zwecke der Feststellung einer Sorption wurden nun solche Änderungen des elektrischen Widerstandes von Palladium im Hochvakuum bzw. nach Aktivierung und Entgasung desselben in den Gasen Argon, Neon und Helium untersucht. Palladiummetall wurde darum verwendet, weil sich dieses, wie Puodžiukynas** gezeigt hat, leichter aktivieren und entgasen läßt als z. B. Platin (Kleine***). Im nichtaktiven Zustand hat sich der elektrische Widerstand des Palladiums nach Einlaß obiger Gase niemals geändert; es hat also in diesem Zustand keines der genannten Edelgase merklich sorbiert.

Nach dem Aktivieren nahm das Palladium beim Glühen unter den obwaltenden Bedingungen 319 Volumina (Vol.) Argon auf, wobei sich

---

* Oben genannte Arbeit hat die Assistentin Frau Dr. M. A. Schirmann angeregt und geleitet; Frau Dr. Schirmann hat in ihrem Vortrag „Über Aktivierung von Metallen im Hochvakuum zu Sorbentien beliebiger, auch inerter Gase (thermische Molekularsorption)" in Prag im September 1929 (ZS. f. techn. Phys. **10**, 1929, Nr. 12) auch über einige vorläufige experimentelle Resultate meiner Untersuchung, die Aufnahme von Edelgasen durch Edelmetalle betreffend, berichtet.

** A. Puodžiukynas, ZS. f. Phys. **33**, 253, 1927.

*** H. Kleine, ebenda **46**, 391, 1925.

sein elektrischer Widerstand um 24% vergrößerte*. Beim Neon erfolgte nach dem Aktivieren und Glühen des Pd eine Aufnahme von 446 Vol., die Widerstandsänderung betrug dabei 33%. Bei Helium erfolgte nach der Aktivierung beim Glühen eine deutliche Gasaufnahme, nur konnte umständehalber die quantitative Gasaufnahme nicht bestimmt werden.

Die jeweilig okkludierte Gasmenge wurde nach der Fischerschen Formel** berechnet:

$$\frac{w}{w_0} = a + b \cdot H,$$

hierin bedeuten w den Widerstand nach dem Gassorptionsvorgang, w_0 den Ausgangswiderstand, H die abgegebenen oder aufgenommenen Gasvolumina, ausgedrückt in Einheiten des Bandvolumens. b und a sind Konstante, und zwar $a = 1{,}0292$, $b = 0{,}000668$.

1. Einleitung und Versuchsplan.

Angeregt durch die Arbeiten von Kleine*** und Puodžiukynas****, in welch letzterer gezeigt wird, daß auch der ziemlich inerte Stickstoff von Pd aufgenommen wird, wurde im Gegensatz zu Sieverts und Bergner†, die behaupten, daß Pd außer Wasserstoff kein anderes Gas absorbiert, in dieser Arbeit untersucht, inwieweit Palladium unter gewissen Umständen die sonst inerten Edelgase aufnehmen könne.

Nach monatelangen Beobachtungen (das Verhalten der einzelnen Gase wurde immer über einen mehrwöchigen Zeitraum untersucht) kann gesagt werden, daß eine Sorption von Ar, Ne und He durch Pd genau so wie die Sorption der sonst als chemisch aktiv bekannten Gase möglich ist, sofern nur das Pd genügend aufnahmsfähig gemacht wurde (Aktivierung). Im übrigen ist nur eine quantitative Verschiedenheit vorhanden.

In der Literatur sind die Ansichten über die Aufnahme von Edelgasen durch Edelmetalle schon in Hinsicht auf die verschiedenen Voraussetzungen und Begleitumstände so ziemlich geteilt, und wenn schon eine Aufnahme von Edelgasen — unter den besonderen Bedingungen elektrischer Ent-

---

* Infolge der Sommerhitze (große Temperaturdifferenzen) während dieser Versuchsreihe wurde der gemessene Widerstand auf 25° C statt wie früher auf 18° C reduziert; bei konstant gebliebener Temperatur wären, wie die Extrapolation ergibt, 357 Vol. Gas aufgenommen worden und der Widerstandsanstieg hätte 27% betragen.

** F. Fischer, Ann. d. Phys. **20**, 526, 1906.

*** H. Kleine, l. c.

**** A. Puodžiukynas, l. c.

† A. Sieverts und E. Bergner, ZS. f. Elektrochem. **17**, 707, 1910; Ber. d. D. Chem. Ges. **45**, 2576, 1912.

ladungsvorgänge — wohl zugegeben wird, dann nur in geringsten Mengen. Jaquerod und Perrot* zeigte, daß Pt-Elektroden in geringem Maße He aufnahmen, ebenso fand Lawson**, daß He von Pt-Elektroden absorbiert wird, während Sieverts und Bergner*** weder bei flüssigem noch bei festem Palladium irgendeine Absorption von Helium feststellen konnten. Swinton**** deutet das Verschwinden von He in Entladungsröhren mit Metallelektroden als eine Absorption im Glas der Röhren. Pohl† hingegen findet, daß He nur im Metallbeschlag okkludiert sein kann, welcher durch Zerstäubung der Elektroden entsteht, da im Glas der Gefäßwände kein Gas nachweisbar war. Soddy und Mackenzie†† und Watts††† bestätigen dies, indem sie diesen Metallbeschlag in Hg lösen, wobei Helium frei wird. Cameron und Ramsay†††† finden, daß Helium von Quarz und Glas absorbiert wird. Baly § findet, daß Elektroden, auch solche aus Aluminium, bei Entladungen im Neon sehr stark zerstäuben; durch Okklusion von Neon im zerstäubten Metall werden die Röhren rasch unbrauchbar. Ne ist der Absorption in Leuchtröhren bei elektrischer Entladung in geringerem Maße unterworfen als Helium. Nach Sieverts und Bergner§§ kann kein Absorptionsvermögen für Ar durch Metalle festgestellt werden, während Soddy und Mackenzie§§§ finden, daß Ar von Aluminiumelektroden absorbiert wird und selbst bei monatelangem Verweilen der beladenen Elektroden an der Luft nicht abgegeben wird. Auch erhitzter Wolframdraht soll Ar von geringem Druck vollständig absorbieren. Langmuir§§§§ stellt fest, daß Ar in Entladungsröhren verschwindet, indem es von dem bei der Entladung zerstäubten Metall absorbiert wird. Kayser*† findet, daß beim Erhitzen des durch Zerstäubung entstandenen Aluminiumspiegels das von diesem aufgenommene Gas (Ar) nicht wieder frei wird. Im Vergleich zu anderen (nicht inerten Gasen) wird Ar nur langsam absorbiert; unterhalb eines Druckes von $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg erfolgte die Elek-

---

* A. Jaquerod und L. Perrot, C. R. **140**, 1542, 1905.
** R. Lawson, Phys. ZS. **14**, 938, 1913.
*** A. Sieverts und E. Bergner, l. c.
**** A. A. C. Swinton, Proc. Roy. Soc. London (A) **79**, 134, 1907.
† R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 306, 1907; **11**, 135, 1909.
†† F. Soddy und T. D. Mackenzie, Proc. Roy. Soc. London (A) **80**, 92, 1908.
††† H. Watts, Proc. chem. Soc. **23**, 178, 1907.
†††† A. Cameron und W. Ramsay, Chem. News **97**, 95, 1908.
§ E. C. C. Baly, Phil. Trans. (A) **202**, 183, 1903.
§§ A. Sieverts und E. Bergner, l. c.
§§§ F. Soddy und T. D. Mackenzie, Proc. Roy. Soc. London (A) **80**, 94, 1907.
§§§§ I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1140, 1915.
*† H. Kayser, Math.-naturw. Mitt. Berlin 1898, S. 221; 1906, II, S. 335

trodenzerstäubung und Absorption von Ar rasch*. Ar wird in viel geringerem Maße vom zerstäubten Pt absorbiert als He und andere Gase**. Paneth und Peters*** versuchten ohne besondere Energiezufuhr Wasserstoff in He zu verwandeln (Wasserstoff wurde durch eine rotglühende Pd-Kapillare strömen gelassen in Erwartung, daß möglicherweise bei seinem Austritt ein Bruchteil des als Protonen und Elektronen vorhandenen Wasserstoffs sich nicht zu Wasserstoffatomen, sondern zu Heliumkernen zusammensetzen würde), wobei Pd-Mohr, Pd-Schwamm und hauptsächlich Pd-Asbest als Katalysatoren verwendet wurden. In einer späteren Arbeit dieser Autoren**** wird die Deutung obiger Versuche durch Verwandlung von Wasserstoff in He wieder angezweifelt, da in Pd-Asbest schon von Natur Helium (okkludiert) enthalten ist.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an einer Hochvakuumapparatur, wie sie Puodžiukynas† genau beschrieben hat, vorgenommen. Die Anordnung der Apparatur ermöglichte den meßbaren Einlaß der Edelgase über einen Glasgasometer ins Hochvakuum, der wiederum vom Pumpenteil durch einen Hg-Barometerverschluß abgesperrt werden konnte. Das untersuchte Palladium war zu einem dünnen Band (bei den Hauptversuchen 1 mm breit, etwa 0,01 mm dick, 10,5 cm lang) gewalzt, sein Ausgangswiderstand (der mehrere Tage in Luftatmosphäre messend verfolgt wurde) betrug 1,804 Ohm. Es wurden mit drei Pd-Folien Vorversuche angestellt, die sich aber aus verschiedenen näher beschriebenen Gründen für die nachfolgenden Untersuchungen als ungeeignet erwiesen, bis sich endlich die vierte Pd-Folie für die Hauptversuche als sehr gleichmäßig gewalzt zeigte; mit derselben wurden auch nacheinander während der ganzen mehrmonatigen Untersuchungszeit die Versuche mit allen oben genannten Edelgasen ausgeführt. Eine nicht unbedeutende Schwierigkeit hat sich beim Anschweißen des dünnen Pd-Bandes an die dickeren Einschmelz-Pt-Drähte wegen der verschiedenen Wärmekapazitäten ergeben. Die Pt-Drähte waren vorerst an dünnere Cu Drähte und dann diese wieder an dickere Cu-Drähte angeschweißt, welche zu der Widerstandsmeßbrücke führten.

2. Vorversuche.

Kurze Beschreibung der Apparatur. Die Hochvakuumanlage bestand aus einer Schirmann-Hg-Dampfextremvakuumpumpe als Fein

* Research of Staff of the Electric Comp. Phil. Mag. (6) **41**, 685, 1921.
** Proc. Roy. Soc. London (A) **60**, 451, 1897.
*** F. Paneth und K. Peters, Chem. Ber. **59**, 2039, 1926.
**** F. Paneth und K. Peters, ZS. f. phys. Chem. **134**, 353, 1928.
† A. Puodžiukynas, l. c.

pumpe, einer* modifizierten Langmuir-Hg-Dampfstrahlpumpe als Vorpumpe, einem Vorvakuumreserveballon (15 Liter) und einer Ölkapselpumpe. Die Hg-Dampfstrahlpumpen wurden mit entsprechenden Gasflammen geheizt. Drei Hg-Barometerverschlüsse (B.V.) befanden sich in der Apparatur. Der mittlere B. V. ermöglichte das Absperren des Versuchsraumes vom Pumpenraum; ein B.V. war beim Gaseinlaßgefäß im Versuchsraum und der dritte B. V. gestattete das Absperren des Reserveballonhahnes vom Hochvakuum, damit nach dem Abpumpen auf Hochvakuum keine Verschlechterung des Vakuums durch die Dampfspannung des Hahnfettes eintrete; auf diese Weise war es möglich, sowohl bei Hochvakuum, wie bei den folgenden Edelgasuntersuchungen jede verunreinigende Quelle zu vermeiden, da immer nur gegen Hg abgesperrt war.

Im ellipsoidischen Versuchsgefäß aus Glas ($9 \times 6 \times 5\,cm^3$) war ein Pd-Band eingeschmolzen. Das Pd-Band war zuerst an entsprechende Einschmelz-Pt-Drähte angeschweißt, welche in das Versuchsgefäß derart eingeschmolzen waren, daß das Pd-Band im Gefäß locker „durchhing". Drei gewöhnliche und ein McLeod-Manometer standen der Druckmessung zur Verfügung. Das Hauptmanometer in der Nähe des Versuchsgefäßes zeigte den Druck von 125 bis gegen 0,5 mm Hg in der ganzen Apparatur an; ein zweites Manometer befand sich im Glasgasometer und ermöglichte das Ablesen der Drucke nach Einlaß des Gases, welches stets in kleinen Mengen vorerst in das Gasometer geleitet wurde; ein drittes Manometer gehörte zum Reserveballon, der durch Hähne hinter bzw. vor die Pumpen geschaltet werden konnte. Das automatisch betätigbare McLeod-Manometer hatte eine Kugel von 100 cm^3 Rauminhalt. Zwischen dem McLeod-Manometer und dem Versuchsgefäß befand sich eine Falle (nach Art derer, die zum Ausfrieren der Hg-Dämpfe dienen), hier — da Hg-Dämpfe nach Kleine** keine Widerstandsänderungen hervorrufen — zum Auffangen eventuell vorkommender Hg-Rückschläge. Das Pd-Band war an kurze, entsprechend starke Einschmelz-Pt-Drähte und Cu-Verbindungsdrähte, diese wiederum an dicke Cu-Drähte angeschweißt, welche (durch Umschaltung) einerseits in den Heizstromkreis, andererseits zu einer Kohlrauschschen Walzenbrücke geführt werden konnten; das Erwärmen bzw. Glühen des Versuchsbandes geschah nämlich durch Joulesche Wärme. Der mit der Walzenbrücke gemessene elektrische Widerstand des Pd-Bandes ist auf vier Stellen genau bestimmt worden. Der Brückenmeßstrom betrug nur 0,005 Amp. Die Fehlergrenze

---

* Nach M. A. Schirmann.
** H. Kleine, l. c.

für den Widerstandswert überschritt nicht $\pm 4 \cdot 10^{-3}$ Ohm. Je eine Meßserie ergab einen Kurvenpunkt; eine solche Serie setzte sich aus 18 Nullpunktsbestimmungen an der Meßbrücke zusammen. Das so bei Temperaturen stets nahe der Zimmertemperatur gefundene Widerstandsmittel ist auf Zimmertemperatur (18° C) reduziert worden. Die Widerstandsmessungen erfolgten nach dem jeweiligen Glühen des Pd-Bandes immer genau 1 Stunde nach dem Ausschalten des Glühstromes, um jede Fehlerquelle aus dem Temperaturkoeffizienten während der Abkühlung zu vermeiden.

Pd-Band Nr. 1 ($0{,}9 \times 0{,}02$ mm$^2 \times$ etwa 18 cm lang). Die ganze Apparatur wurde nach der Schirmannmethode der „elektrodenlosen Entladung" (Ionenbombardement bei Außenelektroden)* gut entgast. Der elektrische Widerstand des Pd-Bandes wurde zuerst 24 Tage in Luft von Atmosphärendruck messend verfolgt und als Mittel dieser Messungen (innerhalb der Fehlergrenzen) der Ausgangswiderstand des Bandes Nr. 1 zu 1,336 Ohm bestimmt. Im Hochvakuum stieg der Widerstand wegen Verlustes der Wasserhäute an der Oberfläche des Bandes auf 1,346 Ohm (um 0,8%). Ganz in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die P. Anderson** und A. Puodžiukynas*** gemacht haben. 10 Tage hindurch wurde während des Tages hochevakuiert und des Nachts über die Apparatur bei geschlossenem B. V. im Hochvakuum stehengelassen (in der Folge wird der Kürze halber für diesen Vorgang der Ausdruck „X Tage hindurch ist hochevakuiert worden" gebraucht), worauf Wasserstoff (2 mm Hg-Druck) in die Apparatur eingelassen wurde. Der Wasserstoff war elektrolytisch gewonnen und nach L. Moser**** gereinigt worden. (Im Laufe der ganzen Untersuchung wurde immer nur derartiger aktiver Wasserstoff eingelassen.)

Es zeigte sich, daß der elektrische Widerstand des Pd-Bandes nach Einlaß von Wasserstoff (2 mm Hg-Druck) einen seinem ursprünglichen Widerstandswert (1,336 Ohm war der Ausgangswert) — innerhalb der Fehlergrenzen — gleichen Endwert, nämlich 1,334 Ohm erreichte, was als eine Bestätigung für das Vorhandensein von Wasserhäuten an der Bandoberfläche gelten darf.

Nun wurde zwecks Aktivierung des Pd-Bandes noch Wasserstoff in die Apparatur eingelassen, und zwar bis 175 mm Hg-Druck, worauf der Widerstand des Bandes auf 1,351 Ohm stieg.

---

* M. A. Schirmann, Phys. ZS. **25**, 633, 1924; **27**, 660, 1926.
** P. Anderson, Journ. chem. soc. **121**, 1153, 1922.
*** A. Puodžiukynas, l. c.
**** L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart 1920.

Als nun im Wasserstoff bei diesem Druck das Band zu glühen versucht worden war, brannte es (an einer infolge ungleichmäßigen Walzens dünnen Stelle) durch.

Dieser Vorversuch hat das Auftreten von Wasserhäuten auf der Palladiumoberfläche wieder bestätigt.

Pd-Band Nr. 2 (0,5 × 0,01 mm² × 16 cm). Dieses Band, auf seine Gleichmäßigkeit überprüft, wurde zum Zwecke der Rekristallisation in der Apparatur bei Stickstoffatmosphäre geglüht. Die nach dem Glühen gerissene Schweißstelle Pt—Cu wurde probeweise mit gewöhnlichem Lötzinn gelötet. Der elektrische Widerstand, der während eines Tages messend verfolgt wurde, ergab jedoch eine Schwankung — unter sonst gleichen Verhältnissen — von 6% (!). Da die Schwankung des elektrischen Widerstandes zweifelsohne auf die Lötstelle zurückzuführen war, hat sich das Band für unsere Versuchszwecke als unbrauchbar erwiesen.

Pd-Band Nr. 3 (0,25 × 1,2 mm² × 10 cm) ist mehrere Tage hindurch in Luft von Atmosphärendruck messend beobachtet worden. Der Ausgangswiderstand ist als Mittelwert dieser Messungen zu 0,3675 Ohm gefunden worden. „Acht Tage lang wurde hochevakuiert", der elektrische Widerstand des Pd-Bandes stieg wegen Verlustes der schon früher erwähnten Wasserhäute auf 0,3682 Ohm (um 0,2%). Auch nach Einlaß von Wasserstoff (144 mm Hg-Druck) blieb der Widerstand des Pd-Bandes im kalten Zustand 2 Tage hindurch (innerhalb der Fehlergrenzen) konstant (0,3680 Ohm).

Die Pt-Einschmelzdrähte waren im Verhältnis zu den Banddimensionen aber schon zu dünn, so daß dieses Band wegen Sprunggefahr der Einschmelzstellen nicht geglüht werden konnte. Beim bloßen Erwärmen des Bandes in Wasserstoff von 144 mm Hg-Druck stieg der Widerstand infolge Gasaufnahme bis zu 0,3709 Ohm, um dann während des Stehenlassens im Hochvakuum (8 Tage) rasch wieder zu fallen (spontane Gasabgabe).

Dieser Versuch zeigt, daß es schon durch bloßes Erwärmen (ohne daß etwa ein Glühzustand notwendig wäre) gelingt, das Band zu aktivieren, d. h. es nach Erwärmen in Wasserstoff von 144 mm Hg-Druck zur Gasaufnahme und hierauf im Hochvakuum zu rascherer Gasabgabe zu bringen; die Widerstandswerte nach der Aktivierung liegen tiefer als der Ausgangswert.

Wegen der nicht genügend stark dimensionierten Pt-Einschmelzdrähte mußte auch dieses Band von der weiteren Untersuchung ausgeschlossen werden.

Pd-Band Nr. 4 (1 × etwa 0,01 mm² × 10,5 cm) hat den Anforderungen der folgenden Versuche vollauf entsprochen. Sein Ausgangswiderstand in Luft von Atmosphärendruck wurde zu 1,804 Ohm ermittelt.

Im Hochvakuum trat nun ohne jegliche Erhitzung des Bandes die bekannte Wasserhautbefreiung ein, was aus dem Widerstandsanstieg auf 1,812 Ohm hervorging.

Als nun Wasserstoff von Atmosphärendruck in die Apparatur eingelassen wurde, änderte sich der elektrische Widerstand des Pd-Bandes im kalten Zustand (innerhalb von 3 Stunden) nicht (1,808 Ohm). Zwecks Rekristallisation wurde dann im Wasserstoff von Atmosphärendruck 30 Minuten dauernd geglüht; der Widerstand des Pd-Bandes ist dann nach dem Erkalten um 3% gesunken, und zwar auf 1,752 Ohm. In dieser Widerstandsabnahme, die größtenteils durch die Rekristallisation veranlaßt war, kann aber auch ein Teil derselben auf etwaige Gasabgabe zurückzuführen sein, doch lassen sich in diesem Falle der erstmaligen Glühung des gewalzten Palladiummaterials keine getrennten Aussagen machen. Während des folgenden Hochevakuierens wurden die Glaswände der Apparatur und das Band lange Zeit hindurch nach der bereits erwähnten Schirmannmethode (Ionenbombardement mit Außenelektroden) gründlich entgast. Im Verlauf des weiteren Pumpens nahm der Widerstand des Pd-Bandes innerhalb von 22 Tagen von 1,752 auf 1,738 Ohm als Folge einer geringen Gasabgabe ab.

Um weitere Gasabgabe intensiver und rascher zu gestalten, ist nun versucht worden, das Pd-Band im Hochvakuum zu aktivieren; dies wurde so versucht, daß man das Band im Hochvakuum insgesamt 160 Minuten glühte, und zwar 130 Minuten intermittierend (100 Minuten zu je 10 Sekunden Glühdauer und 20 Sekunden Kühldauer, ferner 30 Minuten zu je 20 Sekunden Glühdauer und 20 Sekunden Kühldauer) und 30 Minuten dauernd. Die Pumpen hielten — während des Glühens — in der ganzen Apparatur ein Vakuum von über 10^{-6} mm Hg-Druck aufrecht.

Dieser Versuch einer Aktivierung des Palladiums in hohem Vakuum mußte als nicht gelungen bezeichnet werden, denn der Widerstand des Pd-Bandes nahm zu, und zwar von 1,738 auf 1,781 Ohm, also um 2,5%.

Die Deutung dieses Mißlingens ist, daß das Pd-Band nach oben angegebener Wärmebehandlung im Hochvakuum vorübergehend seine Struktur derart verändert hat, daß die Mikrokristalle sich in bestimmter Weise eng aneinanderlagerten und die Oberfläche des Bandes ein metallischglänzendes Aussehen bekam. Diese Art der Wärmebehandlung im Hochvakuum war also keine Aktivierung in dem von uns gewünschten Sinne.

Hierauf wurde in Wasserstoff aktiviert. Beim folgenden Glühen des Pd-Bandes in Wasserstoff von 6 mm Hg-Druck (40 Minuten dauernd)

zeigte sich ein kleiner Erfolg, der Widerstandsabstieg betrug 1%, und zwar von 1,768 Ohm* vor dem Glühen auf 1,745 Ohm nach dem Glühen, wobei die Oberfläche des Bandes bereits etwas matt wurde.

Während des bloßen Stehens des Pd-Bandes in Wasserstoff von 6 mm Hg-Druck (7 Tage hindurch) sank sein elektrischer Widerstand bis auf 1,735 Ohm. Nach weiteren 20 Minuten währendem Dauerglühen unter den gleichen Bedingungen trat keine merkliche Widerstandsänderung ein (1,739 Ohm). Die Oberfläche des Bandes wies noch keine wesentliche Aufrauhung auf. Beim Glühen in Wasserstoff von 22 mm Hg-Druck (20 Minuten hindurch) nahm das Band etwas Wasserstoff auf, sein Widerstand stieg auf 1,749 Ohm, wieder ohne merkliche Veränderung der Oberfläche des Bandes. Während des folgenden „14 Tage dauernden Hochevakuierens" sank der elektrische Widerstand des Pd-Bandes auf 1,738 Ohm, erreichte also den Wert vor dem Glühen in Wasserstoff von 22 mm Hg-Druck (1,739 Ohm); der aufgenommene Wasserstoff wurde also wieder abgegeben, und in der Folge hat sich die Oberfläche des Pd-Bandes im Hochvakuum immer mehr aufgerauht.

Dieser Vorversuch mit dem Pd-Band Nr. 4 konnte bereits als Vorbereitung für die kommenden Hauptversuche angesehen werden, da man annehmen konnte, daß ein Aktivieren (durch intermittierendes Glühen) in einem Gas mit höherem Molekulargewicht, z. B. Ar, vielleicht von mehr Erfolg begleitet sein werde.

Die nachfolgenden Hauptversuche zeigen auch die erfolgreiche Aktivierung in Argon von 39 mm Hg-Druck.

3. Untersuchung im Argon.

a) Aktivierung und Entgasung. Mit dem durch die letzten Vorversuche vorbereiteten Pd-Band Nr. 4 wurde nunmehr die Aktivierung im Argon folgendermaßen unternommen: Wie schon erwähnt, wurde zuerst „14 Tage hindurch" hochevakuiert, wobei sich der elektrische Widerstand des Pd-Bandes nicht geändert hat (1,748 Ohm).

Das Argon wurde einer Bombe entnommen und nach L. Moser** vor Einlaß in den Versuchsraum sorgfältig gereinigt. Die Reinigungsanlage wurde vor dem Ar-Einlaß evakuiert und durch das erwähnte „Ionenbombardement" mittels Außenelektroden (Funkenstrecke 21 mm, 6 Minuten) gut entgast.

---

* Durch 4 Tage Stehenlassen im Hochvakuum sank nämlich der Widerstand des Pd-Bandes von 1,7813 auf 1,7678 Ohm.

** L. Moser, l. c.

Bei geschlossenem B. V. (gegen die Pumpanlage) wurde dann durch den Glasgasometer das reine Argon (bis zu 39 mm Hg-Druck) in den Versuchsraum eingelassen. Um zu untersuchen, ob das Pd-Band bei heller Rotglut in Argon von 39 mm Hg-Druck dieses Gas aufnehme, wurde das Band darin 5 Minuten dauernd hellrot geglüht.

Die Widerstandserhöhung war eine minimale (von 1,738 auf 1,743 Ohm), woraus man auf eine nur minimale Argonaufnahme des nichtaktiven Palladiummetalls schließen muß.

Trotz des nur geringen Widerstandsanstieges ist die Oberfläche des Bandes etwas glänzend geworden.

Zwecks Anregung zu einer Aktivierung wurde folgende Wärmebehandlung vorgenommen: Das Pd-Band wurde dreimal intermittierend je 10 Minuten auf Rotglut* erwärmt (10 Sekunden Glühdauer, 20 Sekunden Kühldauer). Die dazu gehörigen Widerstände nach diesen Glühversuchen betrugen 1,739, 1,743, 1,737 Ohm.

Daraus ersieht man sofort, daß noch keine Aktivierung eintrat, doch konnte eine solche nach obigem intermittierenden Glühen im Argon (von 39 mm Hg-Druck) im Laufe der Zeit erwartet werden; tatsächlich lockerte sich der mikrokristalline Aufbau des Bandes durch bloßes Stehenlassen im Argonvakuum (39 mm Hg-Druck) allmählich und gab nunmehr in erhöhtem Maße Gas ab**.

Durch das bloße Stehenlassen in Argon von 39 mm Hg-Druck nach diesen Glühversuchen ist der elektrische Widerstand des Bandes innerhalb von 8 Tagen nach einer stetigen Kurve (Fig. 1) bis auf 1,705 Ohm abgesunken, ein Resultat, das mit den Aktivierungsresultaten in anderen Gasen vollständig übereinstimmt.

Um die Gasabgabe noch rapider zu gestalten, wurde versucht, das Argon abzupumpen und ein Hochvakuum herzustellen, und, um die erfolgte Gasabgabe parallel mit dem Widerstandsabfall feststellen zu können, wurde die Untersuchung bei geschlossenem B. V. (gegen den Pumpenraum) durchgeführt. Der weiter erfolgte Widerstandsabfall im Hochvakuum ist aber der gleiche geblieben, wie in Argon von 39 mm Hg-Druck, und zwar über eine lange Reihe von Tagen ganz linear abgesunken (Fig. 1).

Innerhalb der ersten 13 Tage des Hochvakuums verschlechterte sich das Vakuum in der Apparatur infolge Gasabgabe von $2 \cdot 10^{-5}$ auf

---

* Zur Hellrotglut benötigte dieses Band 1,3 Amp., zur Rotglut 1,1 Amp.

** Zur Hellrotglut bei Argon (39 mm Hg-Druck) benötigte das Band 1,3 Amp., während bei Wasserstoff (6 mm Hg-Druck) 1,55 Amp. erforderlich waren.

$3{,}85 \cdot 10^{-3}$ mm Hg-Druck. Die Widerstandsabnahme innerhalb dieser 13 Tage betrug 4%, wobei 102 Vol. Gas frei wurden. Auch dieser Widerstandsabfall im Hochvakuum stimmt als Aktivierungsresultat mit den Aktivierungsversuchen anderer Autoren (Puodžiukynas*) überein. Durch die Wahl des umgebenden Argonvakuums (39 mm Hg-Druck) beim Glühen des Pd-Bandes dürfte der wahrscheinlich im Palladium enthaltene Wasserstoff rapider hinaus- als das Argon hineindiffundiert sein, so daß es den Anschein hatte, als ob eine Aktivierung in einem Gase von höherem Molekulargewicht rascher zum Ziele führe als in einem von niedrigerem; auch die folgenden Versuche scheinen auf diese Erklärung hinzudeuten. Die Oberfläche des Pd-Bandes ist nicht mehr metallisch glänzend, sondern sehr rauh geworden, unter der Lupe sah sie wie angefeilt aus.

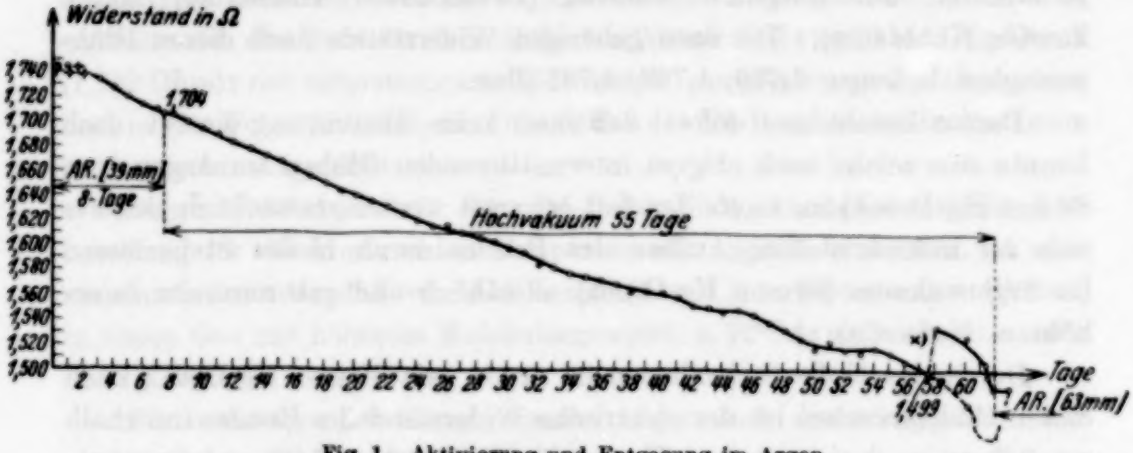


Fig. 1. Aktivierung und Entgasung im Argon.
⊙ Dauerndes Glühen; ⌒ intermittierendes Glühen. × Reduktion auf 25° C. Trotz der Reduktion auf 25° C erfuhr die Kurve eine Parallelverschiebung nach oben.

Hierauf wurde ständig hochevakuiert (im ganzen 55 Tage). Der elektrische Widerstand des Bandes ist während der gesamten Periode der Hochevakuation von 1,705 auf 1,505 Ohm abgesunken, was einer Verringerung um 12% und einer Gasabgabe von 219 Vol. entspricht. Die Kurve Fig. 1 ist innerhalb einzelner Intervalle (so wie in den ersten 13 Tagen) ganz linear, später erfolgt der Abfall immer flacher. Die Aktivierung in Argon (von 39 mm Hg-Druck) war, wie bereits erwähnt, der im Hochvakuum analog, doch ist nicht ausgeschlossen, daß in Argon (39 mm Hg-Druck) bereits früher ein Sättigungswert des elektrischen Widerstandes mit der Zeit erzielt werden wäre.

Durch bloßes Stehenlassen in Argon (von 39 mm Hg-Druck) wurden innerhalb von 8 Tagen 29 Vol. Gas abgegeben, der Widerstandsabstieg

* A. Puodžiukynas, l. c.

betrug dabei 2%, während in der Hochevakuationsperiode (55 Tage) weitere 219 Vol. Gas abgegeben wurden, was einem weiteren Widerstandsabfall von 12% entsprach*.

Im ganzen sank somit der elektrische Widerstand des Pd-Bandes nach der Aktivierung im Ar (39 mm Hg-Druck) und der Hochevakuation von 1,743 auf 1,505 Ohm: 248 Vol. Gas wurden frei, der Widerstandsabstieg betrug 14%.

b) Beladung im Argon. Wie Versuche a) zeigen, war das Pd-Band Nr. 4 gut aktiviert und entgast; es konnte nun jetzt mit dem so vorbereiteten Pd-Band Nr. 4 der Versuch unternommen werden, unter welchen Bedingungen Argongas von dem so präparierten Pd-Band aufgenommen werde; zu diesem Zweck wurde reines Argon (bis zu 63 mm Hg-Druck) bei geschlossenem B. V. (zur Pumpanlage) in den Versuchsraum eingelassen. Die Ar-Reinigungsanlage blieb dieselbe wie beim ersten Ar-Einlaß, es kam nur noch ein Magnesiumofen (zur Absorption etwaiger Stickstoffreste in der Reinigungsanlage), der hinter dem CaO-Ofen geschaltet war, dazu.

Der elektrische Widerstand des Pd-Bandes im Hochvakuum betrug vor dem neuerlichen Ar-Einlaß (63 mm Hg-Druck) 1,505 Ohm. Der elektrische Widerstand des bereits aktivierten Palladiums hatte noch weiter die Tendenz abzusinken, er ist auch in gleichem Maße nach dem Einlaß von Argon (63 mm Hg-Druck) innerhalb von 21 Stunden von 1,505 auf 1,486 Ohm gesunken; aus dieser kleinen Widerstandsabnahme wird geschlossen, daß keine Gasaufnahme ohne jedwede Wärmebehandlung im Argon erfolgt.

Nun wurde das Pd-Band in Argon dauernd geglüht, eine Methode, die schon in anderen Gasen zur raschen Gasaufnahme geführt hat.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Art der Wärmebehandlung sowie über die Widerstandsänderung; zuerst ist zweimal in Argon von 63 mm Hg-Druck und dann nach weiterem Einlaß von Argon bis zu einer Atmosphäre bei diesem Druck geglüht worden.

Das Band änderte somit nach diesen Glühversuchen seinen Widerstand im Argon von 1,486 Ohm auf den höchsterreichten Wert 1,846 Ohm, was einer Widerstandssteigerung um 24% und einer Gasaufnahme (Argon) von 319 Vol. entspricht

* Wegen der neuen Reduktion des gemessenen elektrischen Widerstandes infolge der großen Sommerhitze auf 25° C statt wie früher auf 18° C erfuhr die Kurve in ihrem letzten Teil (Fig. 1) gleichwohl eine Parallelverschiebung nach oben, so daß dem Widerstand 1,4998 Ohm der Widerstand von 1,5340 Ohm entsprach.

Glühversuch Nr.	Glühdauer Min.	Glühstärke	Art der Glühung	Widerstand* Ohm	Druck
0	—	—	—	1,486	Ar 63 mm Hg vor dem Glühen
1	20	schwache Rotglut	dauernd	1,804	Ar 63 mm Hg
2	30	Rotglut	dauernd	1,807	Ar 63 mm Hg
3	26	Hellrotglut	dauernd	1,846	Ar 1 Atm.

(siehe Fig. 2). Die Oberfläche des Bandes ist zwar nicht ganz metallisch glänzend geworden — wie dies bei Aufnahme von anderen nicht edlen Gasen der Fall gewesen war —, sondern noch immer etwas matt geblieben (grau).

Während der Sommerferien (65 Tage) wurde das Argon von 1 Atm. Druck in der Apparatur aufrechterhalten, um für die darauffolgenden Versuche das Pd-Band wieder günstigerweise im Ar aktivieren zu können. Der B. V. (zum Pumpenraum) war die ganze Zeit über geschlossen.

Nach den Ferien wurden dann einige Widerstandsmessungen des Pd-Bandes ausgeführt, wobei sich als Mittel ein (innerhalb der Fehlergrenzen) gleicher Wert von 1,837 Ohm ergab.

c) Neuerliche Aktivierung und Entgasung im Argon. Im Versuchsraum wurde das Argon von 1 Atm. bis auf 55 mm Hg-Druck abgepumpt.

Der elektrische Widerstand des Pd-Bandes Nr. 4 blieb in Ar von 55 mm Hg-Druck innerhalb von 3 Tagen konstant 1,837 Ohm.

Die neuerliche Aktivierung wurde, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, vorgenommen:

Glühversuch Nr.	Glühdauer Min.	Glühstärke	Art der Glühung	Widerstand Ohm	Druck
0	—	—		1,837	Ar 55 mm Hg vor dem Glühen
1				1,795	
2	10	Rotglut	10 sec Glühdauer	1,790	Ar 55 mm Hg
3			10 sec Kühldauer	1,789	
4				1,790	
5	5	Rotglut	5 sec Glühdauer, 5 sec Kühldauer	1,791	

Die dazugehörige Kurve (Fig. 3) gibt eine zusammenhängende Übersicht dieser Aktivierung an. Der Widerstand sank nach der ersten Akti-

* Nach dem Glühen im kalten Zustande.

vierung von 1,837 Ohm gleich auf 1,795 Ohm ab. Nach den folgenden Aktivierungsversuchen Nr. 2 bis 5 ist der Widerstand unmittelbar nach dem Glühen (im kalten Zustand) ziemlich konstant geblieben. Nach dem jeweiligen Stehenlassen unmittelbar nach den einzelnen Aktivierungsversuchen ist der Widerstand stets ziemlich rapid abgefallen, und zwar von

1.	1,795	Ohm	innerhalb	von	12	Stunden	auf	1,786	Ohm (um 0,5%)
2.	1,790	„	„	„	22	„	„	1,768	„ („ 1,2%)
3.	1,789	„	„	„	22	„	„	1,762	„ („ 1,5%)
4.	1,790	„	„	„	22	„	„	1,761	„ („ 1,6%)

im Mittel um 1,2%

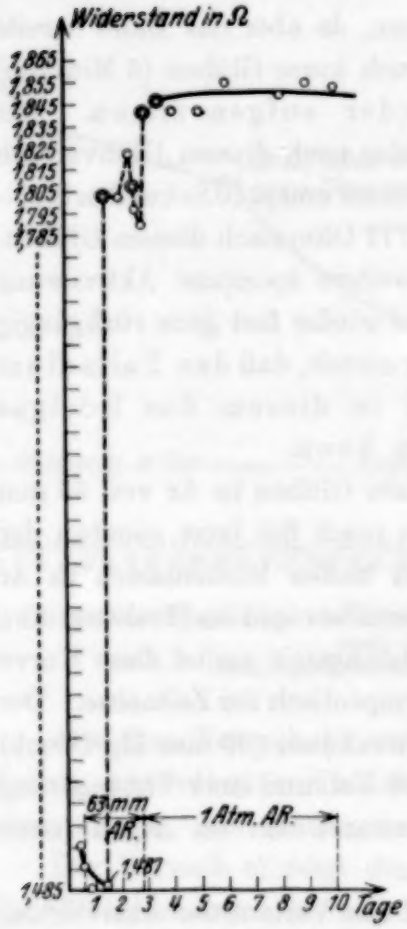


Fig. 2. Beladungsdiagram in Argon. Nur dauernd geglüht; Reduktion auf 25° C. ◎ Glühwerte 1 Stunde nach dem Glühen. ○ Stehengelassene Werte.

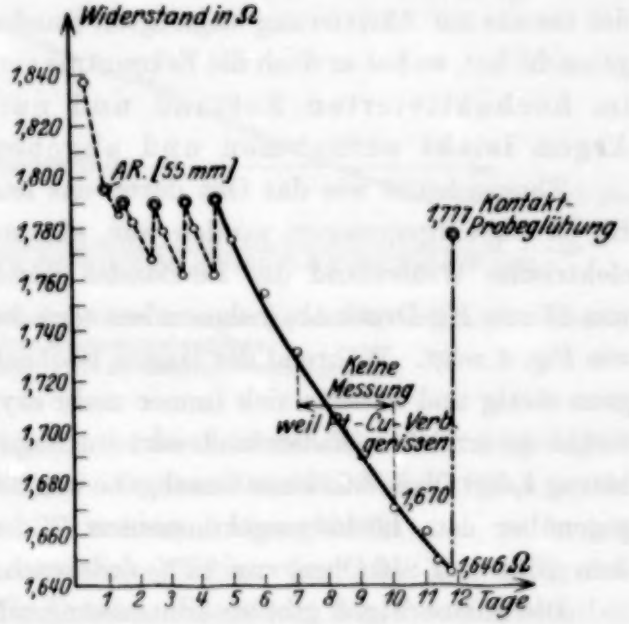


Fig. 3. Neuerliche Aktivierung in Argon (55 mm Hg). Ausgangswiderstand in 1 Atm. Ar: 1,837 Ω. Nur intermittierend geglüht. ◎ Glühwerte; ○ stehengelassene Werte.

Der Abfall war, wie aus Fig. 3 hervorgeht, der gleiche wie der nach dem Glühversuch Nr. 5 erfolgte Abfall, in der Folge ist sein elektrischer Widerstand innerhalb von 8 Tagen weiter auf 1,646 Ohm abgesunken

und es war nicht beabsichtigt, einen weiteren Glühversuch vorzunehmen, da das Band bereits derart aktiviert war, daß sich die Aktivierung spontan mit der Zeit verstärkte. In diesem Stadium brach (unvorsichtigerweise) der Cu-Draht vom Pt-Einschmelzdraht beim Versuchsgefäß ab. Es gelang jedoch, mit Hilfe eines Quecksilberkontaktes diese Verbindung ganz widerstandslos wieder herzustellen; da ein kleiner isolierender Behälter für das Füllquecksilber nur mit Picein angekittet werden konnte, mußte man, um die Verläßlichkeit des Kontaktes in bezug auf Temperaturwiderstandsfähigkeit beim späteren Glühen des Versuchsbandes zu erproben, das Band ganz kurz (5 Minuten) intermittierend glühen. Der Kontakt hat sich wohl in dieser Hinsicht als ganz zuverlässig erwiesen, da aber das Band bereits hochaktiviert war, hat es durch dieses wenn auch kurze Glühen (5 Minuten) fast das ganze abgegebene Argongas wieder aufgenommen. Der elektrische Widerstand des Pd-Bandes stieg also nach diesem Glühversuch (5 Minuten lang, und zwar je 10 Sekunden Glühdauer und je 10 Sekunden Kühldauer) von 1,646 Ohm vor dem Glühen auf 1,777 Ohm nach diesem Glühen.

Wenn auch dieser Nebenversuch eine weitere spontane Aktivierung des bereits zur Aktivierung angeregten Bandes wieder fast ganz rückgängig gemacht hat, so hat er doch die Erkenntnis vermittelt, daß das Palladium im hochaktivierten Zustand und nur in diesem das Edelgas Argon leicht aufnehmen und abgeben kann.

Ebenso leicht wie das Gas durch das letzte Glühen in Ar von 55 mm Hg-Druck aufgenommen worden war, ebenso rasch fiel jetzt spontan der elektrische Widerstand des Pd-Bandes durch bloßes Stehenlassen in Ar von 55 mm Hg-Druck ab, insbesondere sank derselbe rapid im Hochvakuum, wie Fig. 4 zeigt. Während der langen Beobachtungszeit verlief diese Kurve ganz stetig und näherte sich immer mehr asymptotisch der Zeitachse. Der tiefste so erreichte Widerstandswert im Argonvakuum (55 mm Hg-Druck) betrug 1,620 Ohm, was einer Gasabgabe von 226 Vol. und einer Verringerung gegenüber dem höchstvorgekommenen Widerstandswert im Argon (nach dem Glühen 1,846 Ohm) um 12% entsprach.

Die Kurve Fig. 4 gibt zusammenhängend den Verlauf der Aktivierung an, und zwar zuerst durch bloßes Stehenlassen (24 Tage) in Argon von 55 mm Hg-Druck (tiefster Wert in Argon 1,620 Ohm). Bei Herstellung von Hochvakuum bekam die Kurve einen Knick (1,618 Ohm) und sank dann wieder steiler in den darauffolgenden 58 Tagen der Hochevakuationsperiode auf 1,429 Ohm. In den 58 Tagen des Hochvakuums hat das Pd-Band somit weitere 38 Vol. Gas abgegeben, sein elektrischer Widerstand ist um weitere 12% gesunken.

Im ganzen wurden also 264 Vol. Gas abgegeben und der elektrische Widerstand sank um 24%.

Die Versuche a) zeigen, daß Argon vom nichtaktivierten Palladium nur minimal aufgenommen wird. Die Gasabgabe erfolgte ziemlich linear. Im bloßen Hochvakuum (55 Tage) hat sich das Pd-Band immer mehr auf gerauht.

Nach dem Glühen in Argon (39 mm Hg-Druck) hat das Pd-Band innerhalb von 8 Tagen 29 Vol. Gas abgegeben, der Widerstandsabstieg machte 2% aus.

Im darauffolgenden Hochvakuum (55 Tage) hat das Pd-Band weitere 219 Vol. Gas abgegeben und sein elektrischer Widerstand sank um 12%.

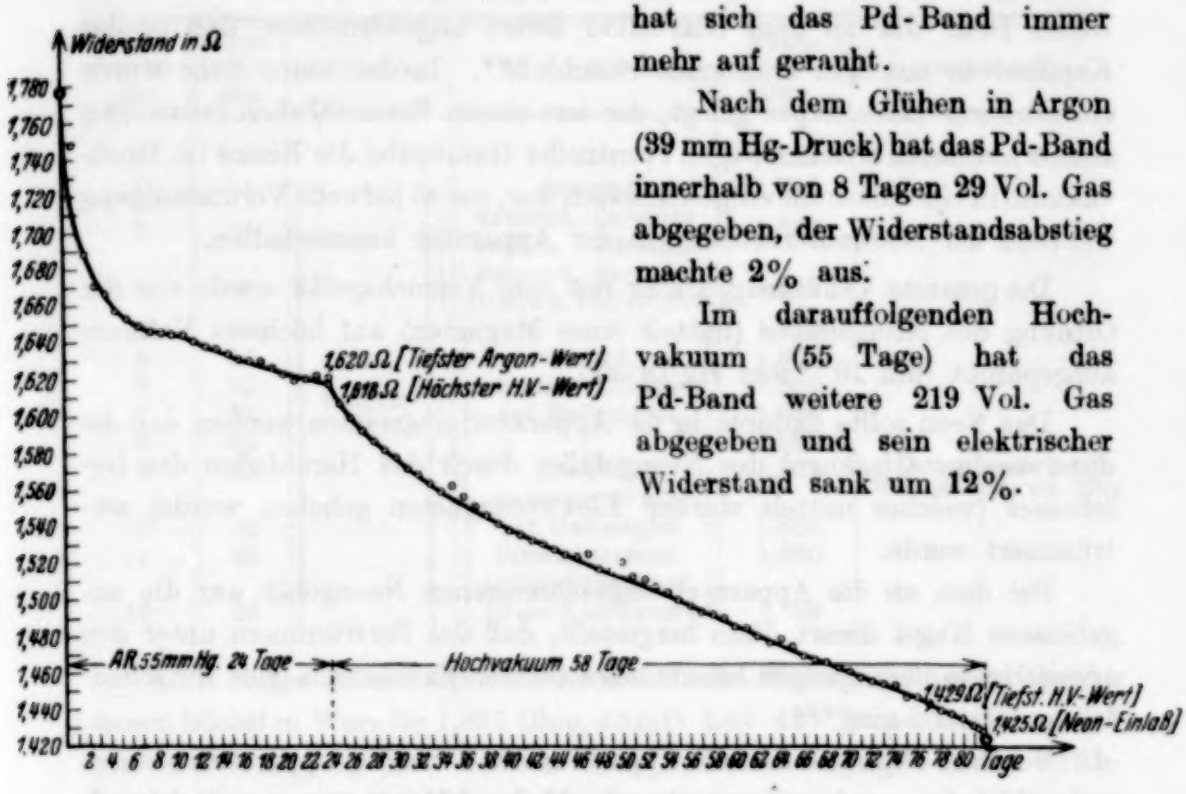


Fig. 4. Weitere Entgasungs- und Aktivierungskurve in Argon (55 mm Hg) und im Hochvakuum nach dem Kontaktprobeglühen.
Ausgangswiderstand: 1,777 Ω; intermittierend geglüht.

Aus dem Versuch b) ersieht man die Aufnahme von Argongas durch aktiviertes Palladium: es wurden 319 Vol. Argon aufgenommen, der Widerstandsanstieg betrug 24%.

Der Versuch c) zeigt die neuerliche Aktivierung und Entgasung des Palladiums in Argon (55 mm Hg-Druck). Es gelang, den Prozeß reversibel zu machen, das Pd-Band hat nach entsprechender Wärmebehandlung das aufgenommene Gas wieder abgegeben; es wurden somit im Argon (55 mm Hg-Druck) innerhalb von 24 Tagen spontan 226 Vol. Gas abgegeben, der Widerstandsabstieg machte 12% aus. Im darauffolgenden Hochvakuum (58 Tage) sind ohne jede Wärmebehandlung spontan weitere 38 Vol. Gas abgegeben worden und der damit zusammenhängende Widerstandsabfall machte 12% aus.

4. Untersuchung im Neon.

Das Neon erhielten wir* in einem Glasballon physikalisch-chemisch rein geliefert. Der Ballon hatte ein Volumen von 1,09 Liter, in dem sich Neon von 3,4 mm Hg-Druck befand. Am Ballon war ein Kapillarrohr angesetzt, welches in eine dünnwandige Kugel ausgeblasen war. Ein weites Rohr war an dem Glasballon derart angeschmolzen, daß es das Kapillarrohr mit dem Kügelchen einschloß**. In das weite Rohr wurde ein schwerer Eisenkörper gelegt, der aus einem Eisenstäbchen (etwa 42 g schwer) bestand, welcher wegen eventueller Gasabgabe des Eisens im Hochvakuum in eine Glashülle eingeschmolzen war, um so jedwede Verunreinigung während der Neonuntersuchung in der Apparatur auszuschalten.

Die gesamte Vakuumapparatur mit dem Versuchsgefäß wurde vor der Öffnung des Neongefäßes (mittels eines Magneten) auf höchstes Vakuum ausgepumpt (um 10^{-6} mm Hg-Druck).

Das Neon sollte dadurch in die Apparatur eingelassen werden, daß die dünnwandige Glaskugel des Neongefäßes durch das Herabfallen des Geschosses (welches mittels starken Elektromagneten gehoben wurde) zertrümmert werde.

Bei dem an die Apparatur angeschmolzenen Neongefäß war die angeblasene Kugel derart dünn hergestellt, daß das Zertrümmern unter den angegebenen Bedingungen bereits beim zweiten Fallversuch ohne Zwischenfall vonstatten ging***.

Vor dem Neoneinlaß in die Apparatur ist — um das Apparaturvolumen zu verkleinern — das Quecksilber im McLeod-Manometer soweit hinaufgelassen worden, daß die Meßkugel desselben (100 cm^3 Inhalt) ausgeschaltet war; auf diese Weise gelang es, Neon von 0,5 mm Hg-Druck in der Versuchsapparatur zu erhalten.

Die Beladungsversuche im Neon gestalteten sich nun folgendermaßen:

Knapp vor dem Neoneinlaß bei einem Druck von etwa 10^{-8} mm Hg betrug der elektrische Widerstand des Pd-Bandes 1,429 Ohm. Nach dem Einlaß von Neon (0,5 mm Hg-Druck) war der elektrische Widerstand des kalten Pd-Bandes (innerhalb eines Zeitraumes von einer halben Stunde)

---

* An dieser Stelle ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Generaldirektor A. Lederer, Wien (Hermesvilla) für das freundliche Überlassen von reinstem Neon und Helium meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

** Ähnliches siehe bereits A. Goetz, Physik u. Technik des Hochvakuums, 2. Aufl., S. 222, Abb. 115, 1926.

*** Als entsprechende Fallhöhe ergab sich in unserem Falle 65 cm bei einem Geschoß von 42 g Gewicht.

1,425 Ohm, hat sich also gar nicht geändert. Das aktive entgaste Pd-Band hatte vor dem Neoneinlaß ein ganz mattes, rauhes Aussehen. Die zwecks Beladung erfolgte Glühbehandlung des Pd-Bandes samt der sich daraus ergebenden Widerstandserhöhungen geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Neon 0,5 mm Hg-Druck.

Glühversuch Nr.	Glühdauer Min.	Glühstärke	Art der Glühung	Widerstand Ohm	Bemerkung
0	—	—	—	1,425	kalt vor dem Glühen
1	31	Rotglut	dauernd	1,814	
2	39	Rotglut	dauernd, darunter 5 min a. Hellrotglut	1,829	
3	44	Rotglut	dauernd, darunter 10 min a. Hellrotglut	1,845	
4	54	Rotglut	dauernd, darunter 20 min auf Hellrotglut	1,879	
5	55	Rotglut	dauernd, darunter 20 min auf Hellrotglut	1,885	
6	55	Rotglut	dauernd, darunter 20 min auf Hellrotglut	1,889	
7	54	Rotglut	dauernd, darunter 20 min auf Hellrotglut	1,886	
8	55	Rotglut	dauernd, darunter 20 min auf Hellrotglut	1,890	
9	31	Rotglut	dauernd, darunter 10 min auf Hellrotglut	1,891	Aufn. von 446 Vol., Wid.-Anstieg um 33%
10	30	Rotglut	dauernd, darunter 10 min auf Hellrotglut	1,883	
11	25	Rotglut	intermittierend (10 sec Glühdauer, 10 sec Kühldauer)	1,880	
12	25	Rotglut	intermittierend (10 sec Glühdauer, 10 sec Kühldauer)	1,885	

Laut obiger Tabelle erreichte der elektrische Widerstand des Pd-Bandes seinen höchsten Wert bei 1,891 Ohm, somit hat das Band im Zustand der Aktivierung bei der in der Tabelle angegebenen Glühbehandlung 446 Vol. Neon aufgenommen, sein elektrischer Widerstand ist dabei um 33% gestiegen.

Nach der Neonbeladung hat das Pd-Band sein stark aufgerauhtes Aussehen größtenteils eingebüßt, es ist zwar matter geworden, aber keinesfalls glänzend, ein ganz ähnliches Verhalten wie bei der Argonbeladung.

Da aus technischen Gründen die in vorstehender Tabelle angegebenen Widerstandswerte nach dem Glühen nicht unmittelbar hintereinander aufgenommen werden konnten, war es wichtig, jedesmal die nach dem bloßen Stehenbleiben im Neonvakuum (0,5 mm Hg-Druck) gemessenen elektrischen Widerstandswerte zu ermitteln, um über die Art der Bindung des Neons im aktivierten Palladium eine Übersicht zu gewinnen. Das Aktivierungsschema Fig. 5 zeigt einerseits den gleichmäßigen Abfall der Widerstandswerte, andererseits die lose Gebundenheit des Neons. Nach Ende dieser Meßserie wurde die Apparatur nochmals auf die Reinheit des Neoninhalts überprüft.

Fig. 6 zeigt das Verhalten des Widerstandes des Pd-Bandes während des Stehenlassens im Neon (0,5 mm Hg-Druck) innerhalb von 12 Tagen. Höchster Widerstandswert darin war 1,885 Ohm, tiefster Widerstandswert 1,761 Ohm; es wurden daher in diesem Zeitabschnitt 142 Vol.* Gas abgegeben, der Widerstandsabstieg betrug 7%. Der letzte Teil der Fig. 6 ist das Mittel aus den Streuwerten der elektrischen Widerstände des Pd-Bandes während des Pumpens auf Hochvakuum (innerhalb von 21 Tagen); dabei war der höchste Widerstandswert 1,780 Ohm, der tiefste Widerstandswert 1,720 Ohm, was einer Gasabgabe von 33 Vol.* Gas und einem Widerstandsabstieg um 2% entsprach. Das Pd-Band war wieder ganz rauh, matt und grau geworden.

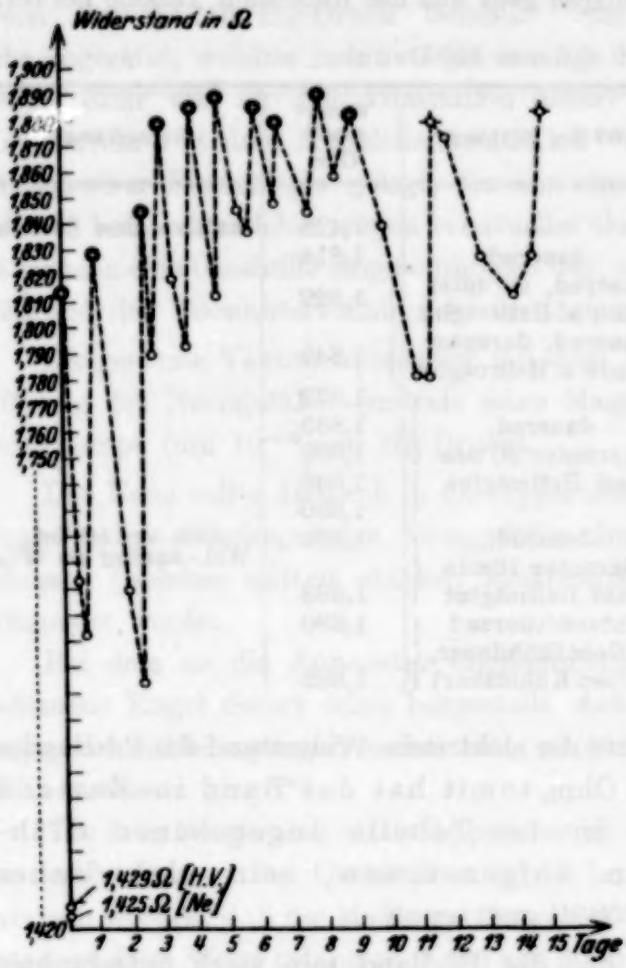


Fig. 5. Beladungs- und Aktivierungsschema in Neon (0,5 mm Hg). ◎ Dauernd geglüht; intermittierend geglüht; ○ stehengelassene Werte.

Dieser durch die letzten Experimente repräsentierte Aktivierungs-(Entgasungs-)Versuch bei Neon von 0,5 mm Hg-Druck (zuerst von 1,885 auf 1,761 Ohm und dann von 1,761 auf 1,720 Ohm) — was einer Gesamtabgabe von 175 Vol.* Gas und einem Widerstandsabstieg um 9% entsprach — hat sich wohl recht gut bewährt, doch war, wie die Kurve erwarten läßt, die Gasabgabe in der Folge eine recht langsame (jedenfalls viel langsamer als bei der im vorigen Kapitel erörterten Aktivierungskurve in Argon von 39 mm Hg-Druck); so wichtig es gewesen wäre, die Aktivierung bei Neon von gleichem Druck wie bei Argon zu vergleichen, konnte dies wegen der geringen Menge an Neongas nicht erfolgen, die in dem nötige

* Die Volumenberechnungen beziehen sich auf den höchsten Aktivierungswert von 1,885 Ohm als w_0.

Apparaturvolumen den erforderlichen Druck hervorgerufen hätte. Um aber für die künftigen Heliumuntersuchungen das Pd-Band rascher aktivieren zu können, wurde die weitere Aktivierung in Stickstoff von 39 mm Hg-Druck fortgesetzt.

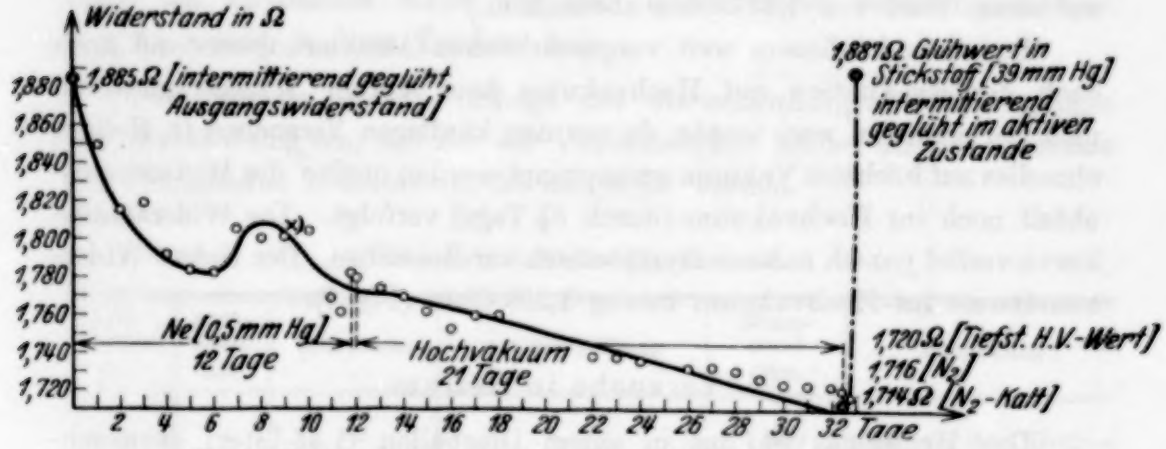

Widerstand in Ω
1,885 Ω [intermittierend geglüht, Ausgangswiderstand]
1,887 Ω Glühwert in Stickstoff [39 mm Hg] intermittierend geglüht im aktiven Zustande
Ne [0,5 mm Hg] 12 Tage
Hochvakuum 21 Tage
1,720 Ω [Tiefst. H.V.-Wert]
1,716 [N2]
1,714 Ω [N2-Kalt]
Tage

Fig. 6 Entgasungskurve in Neon (0,5 mm Hg) und im Hochvakuum.
× Anstieg wegen Temperaturdifferenz.

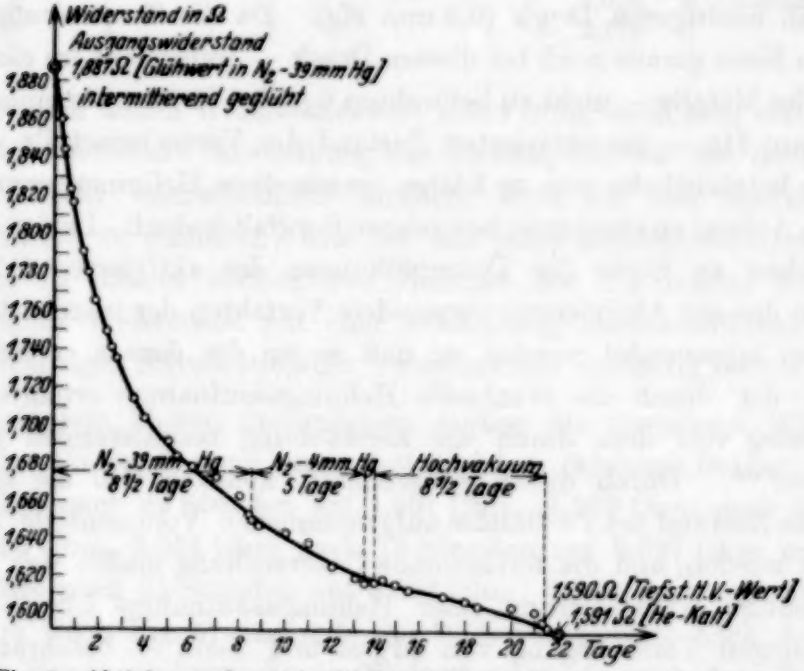

Widerstand in Ω
Ausgangswiderstand
1,887 Ω [Glühwert in N2 - 39 mm Hg]
intermittierend geglüht
N2 - 39 mm Hg 8½ Tage
N2 - 4 mm Hg 5 Tage
Hochvakuum 8½ Tage
1,590 Ω [Tiefst. H.V.-Wert]
1,591 Ω [He-Kalt]
Tage

Fig. 7. Aktivierungskurve in Stickstoff (39 mm Hg) und im Hochvakuum.

5. Aktivierung im Stickstoff.

Es wurde gereinigter Stickstoff bei geschlossenem B. V. bis zum Druck von 39 mm Hg in den Versuchsraum eingelassen. Der Widerstand blieb dabei nahezu konstant, nämlich 1,716 Ohm; hernach wurde das Pd-Pand

darin 20 Minuten (und zwar 10 Sekunden Glühdauer und 10 Sekunden Kühldauer) geglüht, wobei der elektrische Widerstand des Pd-Bandes vorerst von 1,716 auf 1,887 Ohm stieg, um dann in einem anfänglich steilen Abfall, der sich im Laufe der Zeit immer mehr und mehr verlangsamte, auf einen Wert von 1,617 Ohm abzusinken.

Trotzdem in diesem weit vorgeschrittenen Aktivierungszustand auch nach der Evakuation auf Hochvakuum kein starker Widerstandsabfall mehr zu erwarten war, wurde, da vor den künftigen Versuchen in Helium ohnedies auf höchstes Vakuum ausgepumpt werden mußte der Widerstandsabfall noch im Hochvakuum (durch 8½ Tage) verfolgt. Die Widerstandskurve verlief jedoch nahezu asymptotisch zur Zeitachse. Der tiefste Widerstandswert im Hochvakuum betrug 1,590 Ohm (Fig. 7).

6. Versuche in Helium.

Das Heliumgas ist uns in einem Glasballon (1,45 Liter) chemisch-physikalisch gereinigt geliefert worden* und stand darin nur bei einem Druck von 2,4 mm Hg zur Verfügung; in der Apparatur erhielten wir dann noch einen niedrigeren Druck (0,5 mm Hg). Da die Zerstäubungsgefahr, welche im Neon gerade noch bei diesem Druck — wenigstens im aktivierten Zustand des Metalls — nicht zu befürchten war, bei Helium bei einem Druck von 0,5 mm Hg — im aktivierten Zustand des Versuchsmetalls — schon eine ganz beträchtliche war, so hätten gerade diese Heliumuntersuchungen von allem Anfang an einer ganz besonderen Sorgfalt bedurft. Leider ist durch ein Versehen an Stelle der Dauerglühungen des aktivierten Pd-Bandes in Helium das zur Aktivierung verwendete Verfahren der intermittierenden Glühungen angewendet worden, so daß wegen der daraus erfolgten Zerstäubung der durch die eventuelle Heliumgasaufnahme erfolgte Widerstandsanstieg von dem durch die Zerstäubung resultierenden nicht zu trennen war**. Durch diesen Zwischenfall konnten also die im hochaktivierten Zustand des Pd-Bandes aufgenommenen Volumenteile He nicht bestimmt werden, und die fortlaufende Untersuchung mußte sich bloß auf die eindeutige Konstatierung einer Heliumgasaufnahme überhaupt — beim analogen Versuchsgang von Argon und Neon — beschränken.

Der Gang der Versuche war der folgende: Der Ausgangswiderstand des aktivierten Pd-Bandes betrug im Hochvakuum 1,590 Ohm. Nach Einlaß

---

* Siehe S. 374, Fußnote.

** Auch bei Stickstoff von 39 mm Hg-Druck wurde im hochaktiven Zustand des Pd-Bandes intermittierend geglüht, es trat aber bei Stickstoff von 39 mm Hg-Druck gegenüber Helium von 0,5 mm Hg-Druck keine Zerstäubung ein!

von Helium (0,5 mm Hg-Druck) in den Versuchsraum blieb derselbe (während 10 Stunden) innerhalb der Schwankungen konstant. Hier hat sich ebenso wie bei Argon und Neon durch Einleiten des Edelgases (Helium) der elektrische Widerstand des kalten Pd-Bandes nicht geändert (da der Widerstand des Pd-Bandes schon vor dem Heliumeinlaß ziemlich konstant war, so behielt er diese Tendenz bei).

Die folgende Tabelle (infolge des unzweckmäßigen Glühvorganges trat Zerstäubung ein) soll nur der Vollständigkeit halber und im Interesse der kommenden Heliumversuche mitgeteilt werden.

Helium 0,5 mm Hg-Druck.

Glühversuch Nr.	Glühdauer Min.	Glühstärke	Art der Glühung	Widerstand Ohm	Bemerkung
0	—	—	—	1,591	kalt vor dem Glühen
1	20	Hellrotglut	10 sec Glühdauer, 10 sec Kühldauer	1,924	Oberfläche nicht mehr rauh, aber auch nicht metallisch glänzend
2				1,969	
3				2,054	Zerstäubung!
4				2,110	

Aus dem hohen Widerstandswert 1,924 Ohm, nach dem ersten Glühen noch ohne sichtbare Abstäubung des Fadens, ist, wie die nachfolgenden Versuche sehr wahrscheinlich machen, auch auf eine starke Heliumgasaufnahme zu schließen; daß der mit jeder weiteren intermittierenden Glühung in diesem hochaktiven Zustand des Pd-Bandes stark linear aufsteigende Widerstand auf eine Abstäubung zurückzuführen war, ging aus der geringen Schwärzung der Versuchskugel eindeutig hervor.

Nach dem bloßen Stehenlassen sanken die jeweiligen Widerstandswerte des Pd-Bandes um einen fast gleichen (kleinen) Betrag, und zwar 1,924 Ohm nach 22 Stunden auf 1,901 Ohm, 1,969 Ohm nach 22 Stunden auf 1,956 Ohm, 2,054 Ohm nach 18 Stunden auf 2,037 Ohm und endlich 2,110 Ohm nach 21 Stunden auf 2,093 Ohm; denkt man sich hier (analog wie beim Neon Fig. 5) einerseits die Widerstandswerte nach dem Glühen zu einer Kurve, andererseits die Widerstandswerte nach dem Stehenlassen zu einer zweiten Kurve verbunden, so sieht man, daß diese Kurven fast parallel sind. Nunmehr wurde gewartet, ob durch bloßes Stehenlassen der Wert von 2,110 Ohm (letzter Widerstandswert nach dem Glühen) mehr oder weniger absinken werde, was aber nur im Ausmaß des bereits vorerwähnten der Fall war, und dann fast konstant blieb.

Nun wurde von diesem Ausgangswert aus — wegen Gefahr eines eventuell leicht möglichen Durchbrennens — allerdings mit einem viel niedrigeren Strom (schwache Rotglut) mit einer Dauerglühung begonnen, die auch tatsächlich, wie Fig. 8 zeigt, auf einen Widerstandswert von 2,122 Ohm geführt hat.

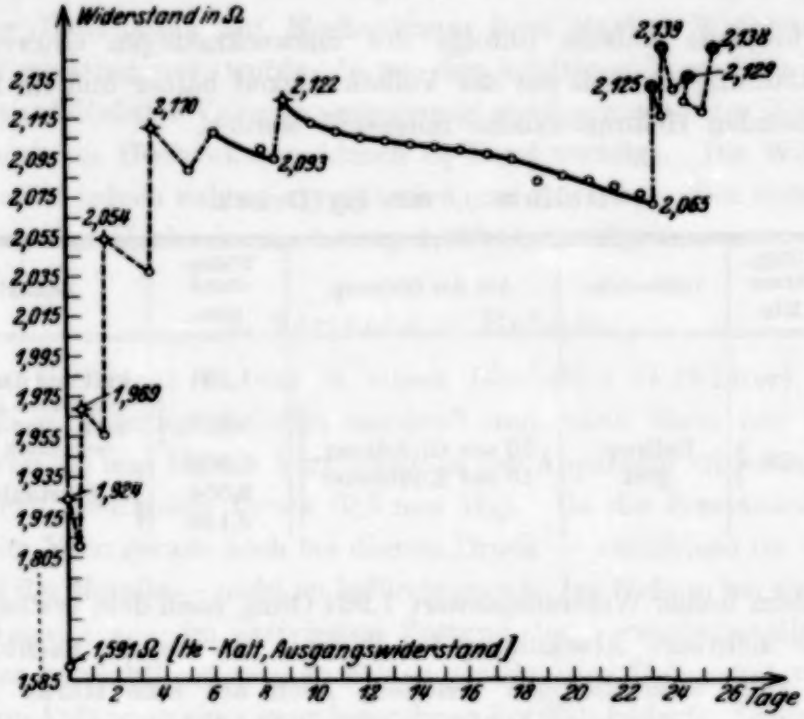


Fig. 8. Aktivierungs- und Beladungsschema in Helium (0,5 mm Hg).
◉ Dauernd geglüht; ✧ intermittierend geglüht; ○ stehengelassene Werte.

Im Verlauf der folgenden 17 Tage fiel der elektrische Widerstand des Pd-Bandes spontan in einer langsam abfallenden Kurve bis auf 2,065 Ohm, also auf einen niedrigeren Wert als den Ausgangswert (2,093 Ohm).

War schon aus den letzterwähnten Widerstandswerten im kalten Zustande des Palladiums eine Heliumgasaufnahme des nur schwach aktivierten Pd-Bandes gezeigt, so deutete der nachfolgende Versuch ganz unzweideutig auf eine Heliumgasaufnahme durch das diesmal etwas stärker aktivierte Palladium hin.

Folgende Tabelle gibt den Zusammenhang zwischen Glühbehandlung ohne jedwede Zerstäubung und Widerstandszunahme bzw. Heliumgasaufnahme wieder.

Helium 0,5 mm Hg-Druck.

Glühversuch Nr.	Glühdauer Min.	Glühstärke	Art der Glühung	Widerstand Ohm	Bemerkung
0	—	—	—	2,065	kalt vor dem Glühen
1	10	schwache Rotglut	dauernd	2,125	
2				2,139	
3	15			2,129	
4				2,138	

Daß die Dauerglühungen — zum Unterschied von den intermittierenden — auch in Helium von 0,5 mm Hg-Druck zu keiner Zerstäubung geführt haben, zeigt der entsprechende Teil des Diagramms deutlich (Fig. 9); aus diesem Diagramm geht ebenfalls die deutliche Gasaufnahme mit dem Widerstandsanstieg hervor, doch konnten die aufgenommenen Volumina quantitativ nicht ausgerechnet werden, da die Berechnungen nach der Fischerschen Formel erfolgten, welche aber erst bei eingetretenen 30 Vol. gilt, und hier dieser Wert noch nicht erreicht war; jedenfalls liegt auch die Menge der bei diesem Versuch — wegen der nicht hohen Aktivierung des Materials — in geringem Ausmaß aufgenommenen Volumina weit außerhalb der Fehlergrenzen und der durch Temperatureinflüsse möglichen Schwankungen.

7. Diskussion der Resultate.

Das in den Vorversuchen verwendete Pd-Band Nr. 1, dessen Ausgangswiderstand in Luft von Atmosphärendruck 1,336 Ohm betrug, erhöhte im Hochvakuum seinen Widerstand auf 1,346 Ohm (0,8%) und nach Einlaß von (wenig feuchtem?) Wasserstoff (2 mm Hg-Druck) erreichte es einen seinem ursprünglichen Ausgangswert innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Wert, nämlich 1,334 Ohm, was deutlich als eine experimentelle Bestätigung der an der Oberfläche selbst eines Edelmetalles vorhandenen Wasserhäute gelten darf.

Der Versuch mit dem Pd-Band Nr. 2 zeigt, daß ein Pd-Band, dessen Pt-Einschmelzdrähte mit den Anschluß-Cu-Drähten nicht geschweißt, nur gelötet waren (bei sonst ungeänderten Verhältnissen), keinen (innerhalb der Fehlergrenzen) konstanten elektrischen Widerstand hat; da der elektrische Widerstand infolge der durch die Lötstelle entstehenden Thermoströme nicht weniger als um 6% (!) schwankt, folgt, daß bei Untersuchungen des elektrischen Widerstandes, ihrer Änderungen und der daraus folgenden Gasaufnahmen bzw. Gasabgaben, die Einschmelz-Pt-Drähte an die Anschluß-Cu-Drähte geschweißt sein müssen.

Beim letzten Vorversuch mit dem Pd-Band Nr. 3 fand man außer der wiederholten Bestätigung der Wasserhäute an der Oberfläche des Pd-Bandes noch ein neues Resultat; das Pd-Band Nr. 3 ist in Wasserstoff nicht geglüht worden und trotzdem sank der elektrische Widerstand des Pd-Bandes nach bloßem Erwärmen im Wasserstoff (durch Stehenlassen) mit der Zeit unter seinen Ausgangswert.

Die Hauptversuche mit den Edelgasen (Pd-Band Nr. 4) zeigen eine deutliche Aufnahme dieser Gase allerdings nach vorheriger geeigneter Wärmebehandlung des Palladiums im Vakuum (Aktivierung). So hat das entsprechend vorbehandelte (aktivierte) Palladium 319 Vol. Argongas aufgenommen, wobei sein elektrischer Widerstand um 24% gestiegen ist*.

Von Neongas wurden nach neuerlichem Aktivieren desselben Pd-Bandes sogar 446 Vol. aufgenommen und der damit zusammenhängende Widerstandsanstieg betrug 33%.

Wie die geschilderten Versuche mit Helium zeigen, hat auch eine ganz deutliche Aufnahme dieses Edelgases bei demselben Pd-Versuchsband stattgefunden.

Die vorliegenden Versuche mit Argon, Neon und Helium haben alle deutlich gezeigt, daß es keinen in bezug auf Gassorption (eventuell Adsorption)** qualitativen Unterschied für das Verhalten des Palladiums bei diesen als inert bekannten Gasen gegenüber den schon früher untersuchten Wasserstoff- und Stickstoffaufnahmen gibt. Bei Wasserstoff scheint es sich allerdings um eine zusätzliche Absorption zu handeln, wegen der quantitativ festgestellten viel höheren Gasaufnahmen als bei allen übrigen untersuchten Gasen.

Es zeigte sich bei unseren Versuchen, daß nach dem Glühen in den entsprechenden Edelgasen der elektrische Widerstand des entgasten aktivierten Pd-Bandes stets bedeutend stieg und dessen Oberfläche sich von rauhem Aussehen in metallisch glänzendes, zumindest in glattes geändert hat; wenn dies nur auf Strukturänderung nach dem Glühen allein zurückzuführen wäre, könnte man den unmittelbar darauffolgenden Widerstands-

---

* Infolge der neuen Reduktion des gemessenen elektrischen Widerstandes, statt wie früher auf 18° C (zufolge der großen Sommerhitze) auf 25° C, erfuhr die Argonaktivierungskurve (Fig. 1) trotzdem an dieser Stelle eine Parallelverschiebung nach oben und dadurch verringerte sich die berechnete Gasaufnahme um 38 Vol., wie aus der extrapolierten Fortsetzung der Kurve bei konstant gebliebener Temperatur ersichtlich ist.

** M. A. Schirmann, Phys. ZS. **30**, 876, 1929; ZS. f. techn. Phys. **10**, 637, 1929.

abfall während des bloßen Stehenlassens im entsprechenden Edelgas bei Zimmertemperatur kaum erklären.

Unsere Ansicht geht nach diesen Beobachtungen dahin, daß die Gasatome in die Zwischenräume der durch das Glühen gelockerten Kristallite eindringen.

Von einer stabilen chemischen Verbindung kann hier keine Rede sein, da durch bloßes Stehenlassen (sowohl bei den entsprechenden Edelgasen als auch im Hochvakuum) stets parallel mit dem Widerstandsabfall und dem Rauherwerden der Oberfläche des Pd-Bandes leicht wieder eine Abgabe der sorbierten Gase eintrat.

Am weitesten konnte man die Versuche im Argon verfolgen, weil uns mehr von diesem Edelgas zur Verfügung stand, so daß man das Verhalten des Pd-Bandes auch bei Argon von 1 Atm. Druck untersuchen konnte.

Ein weiterer Umstand begünstigte diese Versuche, da man das Pd-Band im Argon selbst für dessen Aufnahme aktivieren konnte; es scheint überhaupt sehr wahrscheinlich, daß die Aufnahme eines Gases viel leichter erfolgt, wenn man vorher das zu untersuchende Metall (selbst ein Edelmetall wie in unserem Falle) in demselben Gas (bei entsprechendem Druck) aktivieren kann. Durch das Aktivieren von Palladium in Argon trat eine ganz bestimmte Lockerung seiner Struktur ein. Die Palladiumatome dürften eine ganz bestimmte Verlagerung erfahren haben; zwang man nachher das Palladium wieder, dasselbe Gas (Argon) aufzunehmen, so fanden die Atome von Argon im Palladium schon passende Eintrittskanälchen vor.

Bei Neon und Helium standen uns wegen der Schwierigkeit des Beschaffens dieser Edelgase im reinsten Zustand nur geringe Mengen von geringem Druck (0,5 mm Hg) zur Verfügung. Nach den trotzdem erfolgten Gasaufnahmen im Neon und Helium ist daher zu erwarten, daß bei größerem Druck obiger Edelgase die Gasaufnahme sich noch viel günstiger gestalten würde. Wenn schon bei solch niedrigen Drucken (0,5 mm Hg) bedeutende Gasaufnahmen zu erzielen waren, wäre es nicht uninteressant, in Neon und Helium von Atmosphärendruck obige Sorptionsversuche — wie bei den Argonversuchen — weiter zu verfolgen, was selbst bei kleinen Vorratsmengen nur einer eigens dafür konstruierten Versuchsapparatur bedarf.

8. Zusammenfassung.

1. Während nichtaktiviertes (nicht durch bestimmte Wärmebehandlung im Vakuum vorbehandeltes) Palladium die Edelgase Argon, Neon und Helium

nicht aufnimmt, sorbiert das aktivierte Palladium alle diese Gase in beträchtlicher Menge.

2. Einer Widerstandsabnahme des Palladiumbandes entsprach (wie die schon von anderen Autoren gemachten Versuche in Wasserstoff und Stickstoff ergaben) eine Gasabgabe, das ursprünglich glatte Palladiumband wurde rauher und matt; einem Widerstandsanstieg entsprach eine Gasaufnahme, das aufgerauhte Palladiumband wurde metallisch glänzend oder glatt.

3. Beim Palladiumband Nr. 3, das im Wasserstoff aus konstruktiven Gründen nicht *geglüht*, sondern bloß erwärmt werden konnte, sank trotzdem der elektrische Widerstand nach dem *Erwärmen* und Stehenlassen im Hochvakuum viel unter den Ausgangswert, was einer Gasabgabe entspricht.

4. Aus den Vorversuchen fand man auch eine weitere experimentelle Bestätigung für das Vorhandensein von Wasserhäuten an der Oberfläche von unbehandeltem Palladium.

5. Das Palladiumband nahm im aktiven Zustand 319 Vol. Argon auf, seine Widerstandsänderung betrug dabei 24%.

6. Aktiviertes Palladium nahm 446 Vol. Neon auf, seine Widerstandserhöhung betrug dabei 33%.

7. Auch beim Helium zeigte sich eine deutliche Gasaufnahme des aktiven Palladiumbandes, wenn auch diesmal keine quantitativen Angaben gemacht werden konnten.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

Über die elektrische Leitfähigkeit von Stahl und Nickel bei hohen Gasdrucken.

Von **Theodor Skutta** in Wien.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1930.)

Bei hohen Gasdrucken soll in Wasserstoff bzw. Stickstoff die elektrische Leitfähigkeit von Stahl- bzw. Nickelrohren in einer diesen Zwecken angepaßten Hochdruckapparatur zur Untersuchung gelangen und der Einfluß der Aktivierung dieser Metalle auf ihr elektrisches Verhalten beobachtet werden.

Obgleich Arbeiten betreffend die Fähigkeit von Metallen, ihren Gasgehalt unter geeigneten Versuchsbedingungen zu verändern, schon seit 70 Jahren in der physikalischen Fachliteratur fallweise veröffentlicht wurden, werden die Änderungen des elektrischen Widerstandes von Metall-Gas-Gemengen gegenüber dem Widerstande des noch nicht mit Gas beladenen Metalles erst in der neueren Zeit eingehend untersucht; da derartige Versuche bisher nur im Hochvakuum ausgeführt wurden, wobei man den Gasdruck bis maximal zu 1 Atmosphäre erhöhte, lag der Gedanke nahe, solche Untersuchungen auch im Bereiche höherer Gasdrucke durchzuführen und dabei die allfällig eintretende Änderung der Leitfähigkeit des Systems Metall—Gas zu beobachten.

Mit Ausnahme der Arbeiten über Palladium, dessen bedeutende Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff und die damit zusammenhängende Widerstandsänderung (-zunahme) schon seit längerer Zeit bekannt ist, und worüber auch eine Reihe eingehender Arbeiten vorhanden ist, existieren über andere Metalle nur wenige auf das gestellte Problem bezügliche Angaben in der Literatur.

Für die zur vorliegenden Untersuchung gewählten Metalle Stahl (Eisen) und Nickel ist die Eigenschaft, Gase, besonders Wasserstoff, zu absorbieren, zuerst von Troost und Hautefeuille* und speziell für Nickel auch von Raoult** eindeutig festgestellt worden, doch konnte erst Sieverts*** einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Druck und absorbierter Gasmenge finden. Daß Gas auch bei höheren Drucken absorbiert wird, wird ferner von Müller**** für Eisen und Hüttengase unter 4 Atm. und von

---

* P. Troost und P. Hautefeuille, C. R. **76**, 562, 1873; **80**, 788, 1875.
** M. Raoult, C. R. **69**, 826, 1869.
*** A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **60**, 129, 1907; **77**, 591, 1911.
**** F. Müller, Stahl u. Eisen **8**, 443, 1883.

Dewar* für das Palladium bei Wasserstoffbeladung bis zu maximal 120 Atm. Überdruck nachgewiesen.

Die erste Bestimmung einer Widerstandsänderung im System Metall—Gas stammt von Bellati und Lussana**. Elektrolytische Beladung von Nickel mit Wasserstoff erhöhte bei einer Gesamtaufnahme von zehn Volumenteilen des Gases den Widerstand eines Versuchsdrahtes um 0,727% des Ausgangswertes. Ein gleichzeitig angestellter Versuch, bei welchem ein Nickeldraht derselben Herkunft einer Wasserstoffatmosphäre von normalem Drucke und bei Raumtemperatur ausgesetzt, also nicht kathodisch beladen wurde, ergab auch nach einer Versuchsdauer von einem Monat keine meßbare Veränderung der Leitfähigkeit. Sieverts*** findet bei Nickel einen geringen Widerstandsanstieg bei Aufnahme von 1,48 Volumenteilen H_2 unter Normaldruck, gibt aber gleichzeitig an, daß diese Erscheinung durch Oxydschichten vorgetäuscht sein konnte, welche von einer später gefundenen Undichtigkeit der Apparatur stammten. Für Eisen konnte er bei einer Gesamtaufnahme von 26,5 Volum-% Wasserstoff überhaupt keine Widerstandsänderung nachweisen. Diese bezüglich Widerstandsänderung von Eisen und Nickel bei Wasserstoffaufnahme negativen Resultate Sieverts sind leicht erklärlich, weil „inaktives", d. h. in diesem Falle nicht entgastes Material verwendet und unter Atmosphärendruck dem Versuchsgase ausgesetzt worden war. Es bestand daher keine Druckdifferenz zwischen den vom Metall schon früher aufgenommenen Gasmengen und dem Versuchsgase. Äußerstenfalls konnte ein Diffusionsvorgang an den obersten Schichten eingetreten sein, dessen Einfluß auf den elektrischen Widerstand nicht mehr bestimmbar war.

Über den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Gasbeladung im Gebiete hoher Drucke besteht bisher nur eine Arbeit von Peczalski**** für das System Kohle—Wasserstoff. Die Untersuchung erfolgte im Druckbereiche zwischen Vakuum und maximal 33 Atm. Überdruck bei verschiedenen Temperaturen bis 1317° C. Bei allen Versuchsreihen trat mit der Erhöhung des Gasdruckes auch Widerstandszunahme ein, doch nur dann, wenn das untersuchte Material gleichzeitig geglüht worden war. Bei Raumtemperatur war in Übereinstimmung mit den anderen Autoren eine Widerstandsänderung nicht zu verzeichnen. Die Beobachtungen Peczalskis werden von Siebel† für Kohlenstoff—Luft und Kohlen-

* J. Dewar, Chem. News. **76**, 274, 1897.
** M. Bellati und S. Lussana, Nuovo Cimento **25**, 222, 1888.
*** A. Sieverts, Internat. ZS. f. Metallographie **3**, 37, 1913.
**** Th. Peczalski, Phys. Rev. **11**, 363, 1918.
† K. Siebel, ZS. f. Phys. **4**, 288, 1921.

stoff—Ammoniak bei einem Überdruck von 1 Atm. gegenüber Vakuum bestätigt.

Den unmittelbaren Anlaß zur vorliegenden, der Erweiterung dieses Untersuchungsgebietes dienenden Arbeit bildeten die Untersuchungen von Bennewitz-Günther* und Kleine** für Platin—Wasserstoff sowie von Puodžiukynas*** über das System Palladium—Wasserstoff. Hier wird übereinstimmend Widerstandszunahme durch Beladung mit Wasserstoff gefunden, wenn eine Vorbereitung des Metalls durch mehrmaliges Glühen und Abkühlen im Hochvakuum (Aktivieren) erfolgt war.

Ein Widerstandsanstieg konnte aber auch dann erwartet werden, wenn das bei der Verhüttung unter normalem Druck mit irgendwelchen Gasen beladene Metall unter gewissen Versuchsbedingungen Gasüberdrucken ausgesetzt wurde. Ferner war anzunehmen, daß durch mehrmalige Gasbeladung des Metalls bei Druckerhöhung und anschließender Druckverminderung auch dessen Fähigkeit, seinen Gasgehalt rasch zu ändern, erhöht werden könne. Es war also eine Art von Aktivierung zu erwarten, wie diese von M. A. Schirmann**** für Wolfram und später bei einer dadurch angeregten Arbeit von Puodžiukynas† (Stickstoffaufnahme durch aktives entgastes Palladium) beobachtet wurde.

Da für den Bau einer Hochdruckapparatur zur Durchführung einer volumetrischen Meßmethode bisher noch keine technischen Erfahrungen bestehen, wurde von der Bestimmung der Mengen des absorbierten Gases abgesehen und die Messungen auf die in einem konstanten Druckbereich unter bestimmten optimalen Temperaturverhältnissen als Folge von Gasgehaltsänderungen eintretenden Widerstandsänderungen beschränkt. Zur Messung diente eine Wheatstonesche Brücke, deren Äste einerseits durch den mit Gas zu behandelnden Versuchskörper, andererseits durch einen Vergleichswiderstand aus demselben Material und von gleichen Dimensionen gebildet wurden.

Erfahrungsgemäß ist die Leitfähigkeit eines Systems, dessen Bestandteile zwei oder mehrere Metalle bilden, geringer als die der einzelnen Hauptbestandteile. Es ist daher denkbar, daß diese Erfahrungstatsache auch bei Systemen Metall—Gas besteht, woraus sich zwanglos die Widerstandsabnahme beim Entgasen und der darauf bei Gasbeladung eintretende Widerstandsanstieg erklären ließe. In welchem Ausmaße es sich dabei um

* K. Bennewitz und P. Günther, ZS. f. phys. Chem. **111**, 257, 1924.
** H. Kleine, ZS. f. Phys. **33**, 391, 1925.
*** A. Puodžiukynas, ZS. f. Phys. **46**, 253, 1927.
**** M. A. Schirmann, Phys. ZS. **27**, 748, 1926.
† A. Puodžiukynas, l. c.

Adsorption (an der Oberfläche) oder um Absorption (Bildung echter Lösungen) handelt, ist vorerst nicht abzusehen. Jedenfalls kann man aus dem Widerstandsverhalten des Versuchsmaterials auf dessen Gasbeladung Rückschlüsse ziehen.

Die obere Grenze der Versuchsdrucke wurde mit 30 Atm. Überdruck derart gewählt, daß auch für den Fall einer Gasaufnahme nach einer höheren als der Quadratwurzel aus dem Drucke noch deutliche Meßwerte zu gewärtigen waren.

Die Wahl der Versuchsmaterialien fiel bei der Verwendung von Wasserstoff zur Gasbeladung deshalb auf Stahl und Nickel, weil deren Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff, wie bereits angegeben, schon bestimmt ist. Die zu beladende Metalloberfläche bildete den Innenmantel eines einseitig geschlossenen Rohres, das mit dem Versuchsgasbehälter druckfest verbunden war. Durch die Ausbildung des Versuchskörpers als Hohlzylinder war die Zuleitung des Glühstromes sehr vereinfacht, weil auf diese Weise Einführungs- und Lötstellen aus anderen Materialien, welche mit dem Versuchsgas in Berührung kommen konnten, vermieden wurden. Allerdings kommt der den Versuchskörper bildende Rohrmantel nur einseitig, und zwar an der Innenfläche, mit dem Versuchsgas in Berührung, weshalb neben der Gasaufnahme (Absorption) auch Diffusion auftreten muß. Die störenden Einflüsse des den Außenmantel umgebenden Mediums (Luft) wurden dagegen in der im folgenden angeführten Weise weitgehend ausgeschaltet. Um die Versuchsfehler nach Möglichkeit herabzusetzen, wurden verhältnismäßig große Mengen von Versuchsmaterial verwendet (das Volumen eines Versuchsrohres betrug etwa 3 cm^3), weil bei Verwendung größerer Massen die Versuchsfehler eine geringere Rolle spielen. Als Untersuchungsmaterial dienten gewöhnliche Stahl- und Nickelrohre vom Außendurchmesser 7 mm und 5 mm lichter Weite; die Rohrlänge betrug stets 156 mm. Für die Absorptionsversuche, welche an den mit Wasserstoff vorbehandelten (aktivierten) Metallen mit einem anderen Gase vorgenommen wurden, diente einer Gasflasche entnommener Stickstoff, der dann wie üblich gereinigt worden war. Als Arbeitsgas zur Einstellung der Überdrucke wurde gewöhnlicher Bombenstickstoff verwendet, doch blieb dieser durch einen Glasrezipienten und Quecksilberabschluß stets vom Versuchsgas getrennt. Die nicht zu vermeidenden metallischen Verbindungsstellen zwischen Versuchsrohr und Versuchsgasbehälter waren auf galvanischem Wege mit einem starken Silberüberzug versehen worden, weil dieses Metall nach Sieverts* und anderen Autoren den Wasserstoff wenigstens bei den hier in

* A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. 68, 115, 1910.

Betracht kommenden Temperaturen von maximal 50° C nicht absorbiert und so nicht zu den tiefer liegenden, möglicherweise gasaufnehmenden Schichten der Verbindungsarmatur durchdiffundieren läßt.

Die erstmalig konstruierte Apparatur besteht, wie aus Fig. 1 ersichtlich, aus einem durch einen Bodenflansch abgeschlossenen Hochdruck-

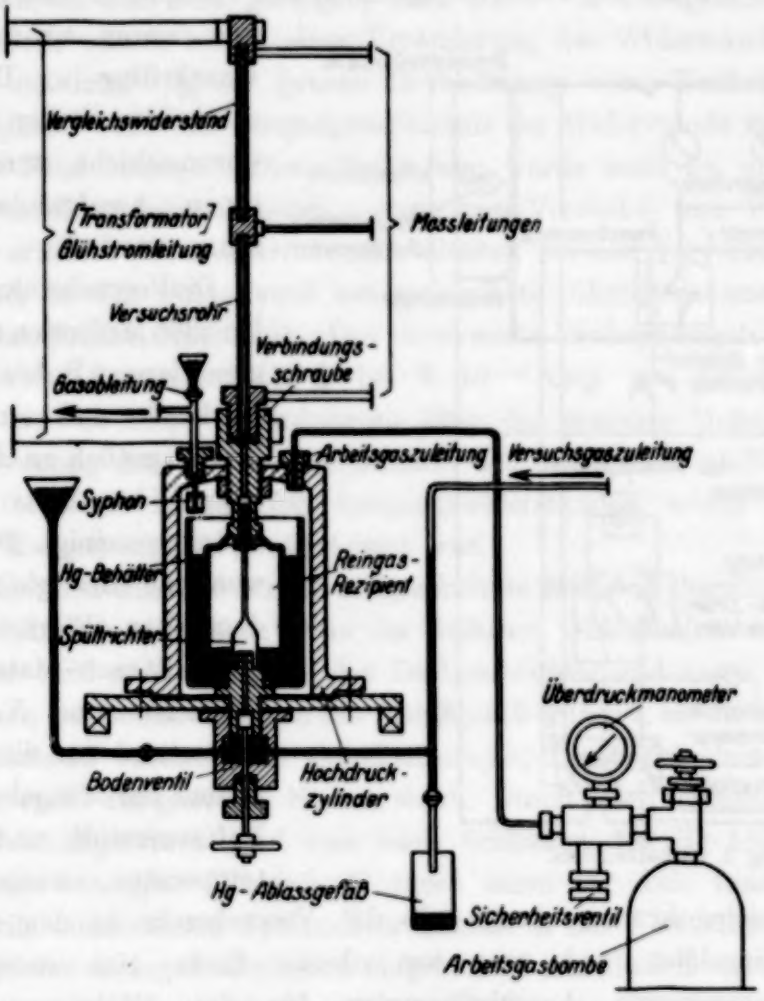


Fig. 1. Schnitt durch die Apparatur.

zylinder aus Stahlguß, welcher die Anordnung zur Erzeugung der Überdrucke des Versuchsgases im Rohre enthält. Durch das Bodenventil kann das Versuchsgas in den durch Hg abgeschlossenen Reingasrezipienten aus Glas eintreten, welcher über die Bohrung einer Verbindungsarmatur (Deckenschraube) mit dem Inneren des Versuchsrohres kommuniziert. Letzteres ist durch Einlöten (Silberlot) eines versilberten Messingstopfens an seinem dem Druckkessel abgewendeten Ende gasdicht verschlossen

und mittels eines ebenfalls verlöteten Ansatzstückes über eine Dichtung in der Deckenschraube des Druckzylinders auswechselbar befestigt. Den Reingasrezipienten umgibt ein mit Quecksilber gefüllter Glasbehälter, welcher auf den Oberteil des Bodenventils aufgekittet ist. An der Oberseite des Druckkessels befindet sich ferner die Zuleitungsarmatur für das Arbeitsgas und ein kleiner, mit Quecksilber abschließbarer Siphon. Die Armaturen wurden aus Festigkeitsgründen aus Phosphorbronze hergestellt und waren an allen mit Quecksilber in Berührung gebrachten Stellen mit einer Chromschicht zum Schutz gegen Amalgamieren versehen worden.

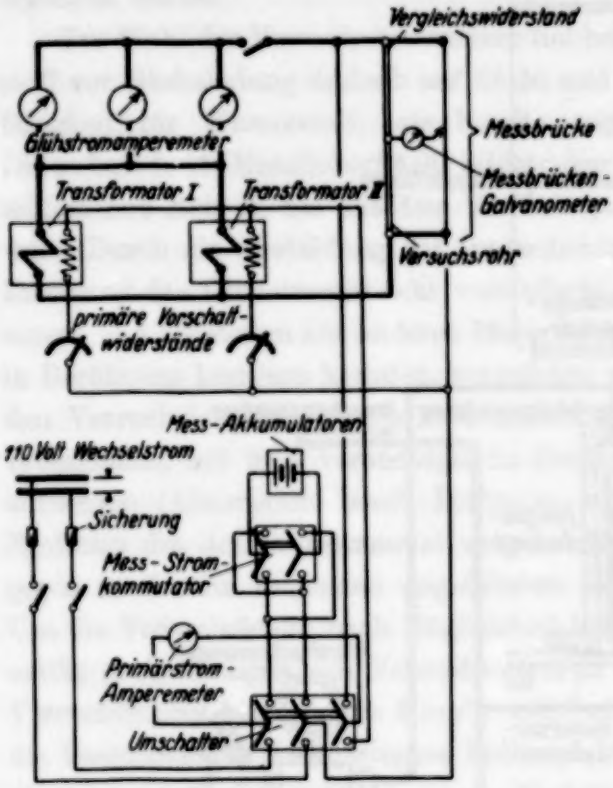


Fig. 2. Schaltschema.

Die Versuchsrohre wurden bei allen Meßserien mit einem gleich langen Rohre derselben Herkunft und einem Verbindungsstück zu den Ästen einer Wheatstoneschen Brücke vereinigt. Durch Verwendung des gleichen von demselben Werkstück abgeschnittenen Materials für Versuchs- und Vergleichswiderstand war die Einflußnahme der Umgebung, d. i. Luftsauerstoff und Raumtemperatur, ausgeschaltet. Das Vergleichsrohr war ebenso wie das Versuchsrohr in den mittleren Stopfen eingelötet und trug am oberen Ende eine entsprechend stark dimensionierte Anschlußarmatur für den Glühstrom, welche gleichzeitig auch zur Zuleitung des Meßstroms verwendet wurde. Die Leitungen zur Meßbrücke bestanden aus hinreichend starken Kupferstäben, desgleichen wurde der Glühstrom mittels Flachkupferbändern (80 mm² Querschnitt) über ein oberes und ein unteres Klemmstück entsprechend Fig. 1 eingeleitet. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, dienten zur Erzeugung des Glühstromes zwei parallel geschaltete, speziell für diesen Zweck gebaute Transformatoren vom Übersetzungsverhältnis 110/3,5 Volt. Die Spannungsregelung und damit auch die Einstellung

des Sekundärstroms erfolgte durch je einen jedem Transformator primär vorgeschalteten Ohmschen Stufenwiderstand; der Primärstrom wurde bei 50 Perioden dem Stadtnetz entnommen. Die Einheit Versuchs- und Vergleichsrohre war, wie bereits erwähnt, über gleich lange, 6 mm starke Kupferstäbe mit den Anschlußklemmen des Meßbrückendrahtes (Länge 100 cm) praktisch widerstandslos verbunden. Derart dimensionierte Zuleitungen bleiben auch bei dem sehr geringen, etwa $2 \cdot 10^{-3}\,\Omega$ betragenden Widerstand der Brückenäste bis zu einer Veränderung des Widerstandsverhältnisses von maximal $^1/_{10}$ der ganzen Brückenlänge ohne Einfluß auf die Meßgenauigkeit, wenn das Ausgangsverhältnis der Widerstände zueinander angenähert Eins beträgt. Diese Bedingung wurde auch bei allen Meßserien durch die gleiche Dimensionierung von Versuchs- und Vergleichsrohr stets erfüllt. Als Meßstromquelle dienten bei den Vorversuchen zunächst eine, in der Folge zwei seriegeschaltete Akkumulatorzellen von je 72 Amperestunden Kapazität. Das verwendete Drehspulengalvanometer (B. Ruhstrat, Göttingen, $120\,\Omega$ bei $3 \cdot 10^{-6}$ Amp. pro Teilstrich) ermöglichte bei 8,5 Amp. Entladestrom über die gesamte Meßanordnung die Herabsetzung des mittleren Meßfehlers auf 0,10% des zu Beginn der jeweiligen Meßserie festgelegten Ausgangswiderstandes, womit eine hinreichende Meßgenauigkeit gewährleistet war.

Im folgenden wird der für die ausgearbeitete Methode charakteristische Versuchsverlauf beschrieben: Das im äußeren Glasbehälter enthaltene Quecksilber wird nach Abnahme des Deckenstopfens und seiner Dichtung durch Öffnen des Bodenventils in das Ablaßgefäß entleert, bis der im Druckzylinder dauernd verbleibende Quecksilberspiegel mit der oberen Fläche des Bodenventils auf gleichem Niveau steht. Durch einen seitlichen Ansatz des Hg-Ableitungsrohres wird nun nach Schließen des Hg-Ablaßhahnes elektrolytisch erzeugter Wasserstoff durch einen auf dem Innenteil des Bodenventils aufsitzenden Spültrichter sowohl in das Versuchsrohr selbst als auch in den Reingasrezipienten eingeleitet. Aus diesem tritt das Gas durch einige, etwas unterhalb des Quecksilberspiegels liegende kleine Öffnungen in den Innenraum des Hochdruckkessels und wird nun über den Siphon und eine Schlauchleitung in bekannter Weise unter Wasser aufgefangen bzw. abgeleitet. Die Reinigung des elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs konnte sich auf das Durchleiten desselben durch einen Kupferofen (etwa 500° C) und auf die anschließende Trocknung durch Calciumchlorid und Phosphorsäureanhydrid beschränken. Die Wasserstoffspülung der Apparatur dauerte mindestens 3 Stunden bei einer Menge von etwa 40 cm^3 pro Minute die Apparatur durchspülenden Gases. Nach beendeter

Spülung wird das Quecksilber durch das Bodenventil eingefüllt und sperrt nunmehr das Versuchsgas im Rezipienten gegen das Arbeitsgas im Druckkessel für die ganze Versuchsdauer ab. Die Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch die Apparatur zu diesem Zeitpunkt. Nun wird der Siphon mittels eines kleinen Trichters mit Quecksilber aufgefüllt, wodurch das Innere des Hochdruckzylinders vollständig von der Luft abgeschlossen ist. Mit dem Schließen des Bodenventils und der Auswechslung der Gasableitungsarmatur gegen den Deckenstopfen ist die Apparatur versuchsbereit. Der jeweilige Überdruck wird durch Abfüllen der nötigen Menge Arbeitsgas aus der Bombe unter Kontrolle durch ein am Flaschenventil angebrachtes Manometer (Meßbereich 0 bis 40 Atm., genau ablesbar $^1/_2$ Atm.) eingestellt. Dabei verändert sich die Niveaudifferenz der Quecksilberspiegel innerhalb und außerhalb des Reingasrezipienten bis zum Ausgleich der Gasdrucke in demselben und im Hochdruckkessel, wobei die Kompression des Versuchsgases im Versuchsrohr eintritt. Durch die Anordnung aller Glasteile innerhalb des Druckzylinders bleiben diese druckentlastet; es ist also ein Bruch weder zu erwarten, noch ist ein solcher im Verlauf der Untersuchungen eingetreten. Die Wandstärke der Versuchsrohre war aus mechanischen Gründen mit 1 mm gewählt worden, weil dann auch bei einer Oberflächentemperatur von etwa 900° C und einem Überdruck von 50 Atm. noch die volle Zerreißfestigkeit des Rohres berechnet werden konnte. Tatsächlich haben die im Verlaufe der Arbeit eintretenden Rohrverletzungen gezeigt, daß sie nicht durch mangelhafte Dimensionierung, sondern durch chemische Einflüsse verursacht worden waren.

Die Messungen erfolgten entsprechend dem folgenden Schema: Vor allem wurde durch einige Nullpunktsbestimmungen vor dem ersten Glühen untersucht, ob durch die Einstellung eines Überdruckes allein (ohne Temperaturerhöhung) der Widerstand verändert werden kann. Es ergab sich stets, daß Drucksteigerung des Versuchsgases allein keine merkliche Änderung des Widerstandes hervorruft. Von derartigen Anfangsmessungen vor dem ersten Glühen wurde daher im Verlaufe der weiteren Serien Abstand genommen und in der Regel unmittelbar nach Einstellung des Überdruckes geglüht. Die erste verläßliche Nullpunktsbestimmung nach dem Glühen war infolge der ungleichen Abkühlung beider Rohre und der dabei auftretenden, dem Meßstrom überlagerten Thermostromdifferenz an sich erst nach Ablauf von etwa 1 Stunde ab Beendigung des Glühens möglich. An diese Messung schlossen sich dann in annähernd gleichen Zeitintervallen (mindestens 30 Minuten) die weiteren Widerstandsmessungen innerhalb eines Druckbereiches an.

Das Mittel aus zwanzig Messungen an der Widerstandsbrücke ergab den jeweils zur Widerstandsberechnung verwendeten Wert.

Der Überdruck wurde stufenweise bei mindestens 3 Atm. Intervall gesteigert; ferner erfolgte für jeden Druckbereich mindestens einmaliges Glühen, doch mußte im Gange der Untersuchungen auch zeitweise versucht werden, durch nochmaliges Glühen innerhalb eines Druckbereiches die Möglichkeit weiterer Widerstandsänderungen zu untersuchen. Nach Verlauf einer ersten, für beide Metalle in gleicher Weise mit zeitweiligem Glühen aufgenommenen Druckanstiegserie wurde über einen größeren Zeitraum die Widerstandsänderung bei verminderten Überdrucken (bis Normaldruck) gemessen, innerhalb welcher Serie jedoch nicht geglüht wurde. Endlich wurden aus den beim Wechsel des Gases (Ersatz des Wasserstoffs durch Stickstoff) auftretenden Widerstandsschwankungen Rückschlüsse auf den Aktivierungszustand des Versuchsmaterials gezogen.

Vorversuche. Vor Beginn der Widerstandsmessungen am System Metall—Wasserstoff unter hohen Drucken mußte vorerst ermittelt werden, ob das alleinige Glühen an Luft ohne gleichzeitiges Einwirkenlassen von Wasserstoff auf die Innenfläche der Versuchsrohre eine Änderung des Widerstandsverhältnisses zwischen Versuchs- und Vergleichsrohr hervorrufen kann. Zugleich wurde bei dieser Meßserie (Stahl—Luft) der mittlere Meßfehler größenordnungsmäßig bestimmt. Als Versuchsmaterial wurden zwei Stahlrohre der angegebenen Dimensionen (siehe S. 388) gewählt. Die Vorbereitung dieser Rohre geschah in der Weise, daß allfällige Fettschichten durch Auskochen in Kalilauge und die Oxydschichten durch Beizen mit verdünnter Salzsäure bei anschließender Neutralisation und Auswaschen mit Wasser entfernt wurden, wodurch etwa vorhandene Fehlerquellen durch Verunreinigungen vermindert waren. Nach dem Einbau der Rohre wurde die Apparatur vorerst durch mehrstündiges Ansaugen von trockener Luft über den Siphon gespült. Einlassen des Quecksilbers beendete die Vorarbeiten zur nachfolgenden Vorversuchsserie, welche, wie erwähnt, einen allfälligen Einfluß des Glühens auf das Widerstandsverhältnis ohne gleichzeitige Einwirkung von Wasserstoff auf das Versuchsrohr feststellen sollte.

Siebenmaliges Glühen der Versuchsrohre mit 180 Amp. durch je 10 Minuten ergab keine außerhalb der Fehlergrenze liegende Veränderung des vor dem Glühen bestimmten Widerstandsverhältnisses.

Nunmehr wurde bei Weiterverwendung der in Luft geglühten Rohre vorerst durch 200 Minuten mit Wasserstoff gespült und dann einmal mit 180 Amp. durch 15 Minuten geglüht. Die anschließende Messung ergab einen Rückgang des Versuchsrohrwiderstandes um 0,39%, welcher auf

Rekristallisation zurückzuführen ist. Alle für die vorliegende Vorversuchsserie Stahl—Wasserstoff angegebenen prozentuellen Widerstandsänderungen werden auf diesen nach dem ersten Glühen erreichten Ausgangswert bezogen. Nun wurde vorerst unter Normaldruck achtmal geglüht, wobei sich insgesamt ein Rückgang um 1,88% des Ausgangswertes ergab. Dieser Widerstandsabfall ist ohne Schwierigkeit durch Reduktion der Oxydschicht am Innenmantel des Versuchsrohres zu erklären, welche sich durch das mehrmalige Glühen an Luft bei der vorhergehenden Meßserie gebildet haben mußte. Druckerhöhungen auf 1,5 Atm. und weiter auf 5,5 Atm. ergaben nach je dreimaligem Glühen noch weitere Widerstandsrückgänge, welche die Meßfehlergrenze bedeutend überschritten. $13^1/_2$ Stunden nach Einstellung des Überdruckes von 13 Atm. wurde ein geringer Widerstandsanstieg gemessen, ohne daß vorher in diesem Druckbereich geglüht worden wäre. Doch dürfte diese Widerstandserhöhung auf Eintritt von Arbeitsgas (Stickstoff) in den Rezipienten wegen des damals noch unzureichenden Bauzustandes der Apparatur zurückzuführen sein, d. h. auf Stickstoffaufnahme durch das schon mittels Wasserstoffs etwas aktivierte Versuchsmaterial.

Da die Untersuchungen zwecks technischer Verbesserungen der Apparatur durch 3 Wochen unterbrochen werden mußten, blieben die Rohre über diese Zeit frei an der Luft liegen. Das verwendete Quecksilber sowie sämtliche Apparaturbestandteile wurden chemisch gereinigt, ferner ein genaues Abdichten aller dem Überdruck ausgesetzten Teile der Anordnung durchgeführt. In der Folge wurde mit einem Meßstrom von etwa 8,5 Amp. gearbeitet, woraus ein mittlerer Meßfehler von 0,10% resultierte.

Die in der vorhergehenden Serie verwendeten Rohre wurden, da rekristallisiert und in Wasserstoff reduziert, weiter verwendet. Durch die frühere Behandlung war, wie bereits erwähnt, nach einem anfänglichen Abfall beim Glühen in Wasserstoff der Widerstand um insgesamt 0,20% angestiegen. Nach dreistündigem Spülen mit H_2 wurde durch 15 Minuten mit 157 Amp. geglüht. Die erste, 1 Stunde nach Beendigung des Glühens vorgenommene Messung ergab einen weiteren Widerstandsanstieg von 2,68%, doch erfolgte schon innerhalb 13 Stunden ein Rückgang auf 0,38%. Diese Erscheinung eines größten Anstiegs kurz nach dem Glühen und darauffolgenden Rückganges des Widerstandes innerhalb eines Zeitraumes von beiläufig 20 Stunden hat sich im Verlaufe der Arbeit innerhalb der gegebenen Druckgrenzen typisch wiederholt. Dreimaliges Glühen in Wasserstoff bei Normaldruck in der Gesamtdauer von 105 Minuten erhöhte den Widerstand um 7,78% des Ausgangswertes. Nach einer Drucksteigerung

auf 3,0 Atm. trat kurz nach Beginn des ersten Glühens ein Rohrbruch ein, wodurch die Serie Stahl—Wasserstoff vorzeitig beendet war. Doch konnten die in den Vorversuchen gesammelten Erfahrungen als ausreichend für die Hauptversuche angesehen werden.

Hauptversuche. Zwei neue Stahlrohre (vom selben Stück abgeschnitten, also sicher gleicher Herkunft und Dimensionierung) wurden als Versuchs- und Vergleichswiderstand in der bereits erörterten Weise vorbereitet und in die Apparatur eingebaut. Dann erfolgten einige Messungen in Luft an dem noch ungeglühten Material, anschließend wurde das erste Mal geglüht. Die Messung ergab keine Änderung des Widerstandsverhältnisses gegenüber dem eingangs vor dem Glühen festgestellten Wert, ebenso wie dies bei der ersten Vorversuchsreihe Stahl—Luft der Fall gewesen war. Nach dreistündigem Spülen mit Wasserstoff war der Widerstand des Versuchsrohres um 0,33% des letzten, nach dem einmaligen Glühen in Luft bestimmten Widerstandes angestiegen. Das erste Glühen in Wasserstoff unter Normaldruck (154 Amp. Belastung der Rohre durch 15 Minuten) ergab eine weitere Widerstandserhöhung von 0,73 %; jetzt betrug das Widerstandsverhältnis zwischen Versuchs- und Vergleichsrohr 1,0365. Da sich das Rohrmaterial durch das Glühen in Wasserstoff rekristallisiert, wurde das obige, nach dem ersten Glühen in

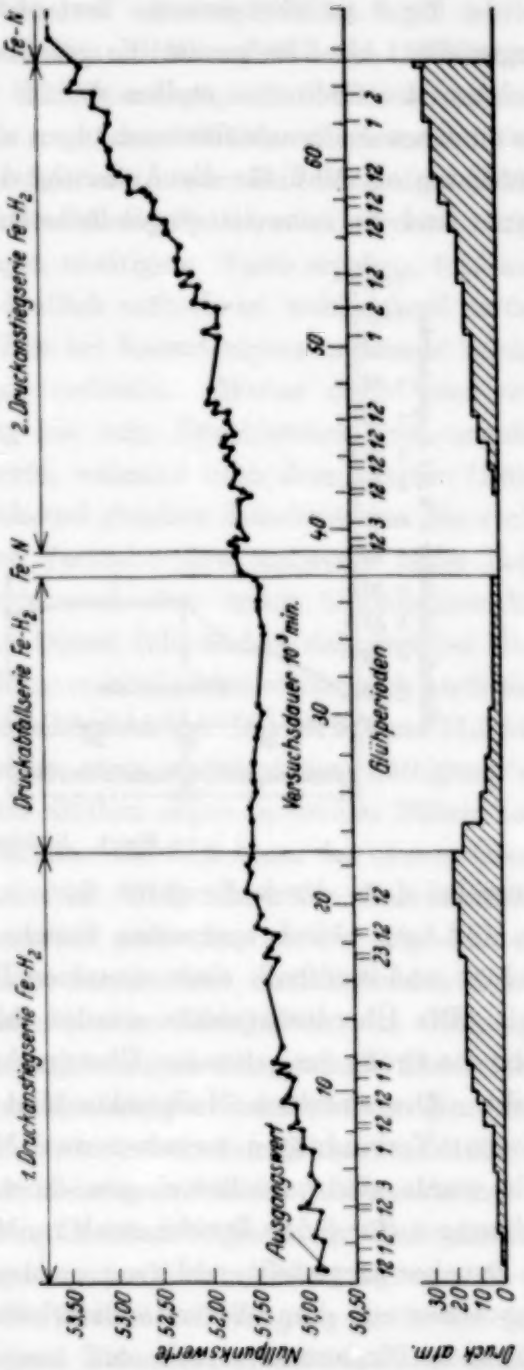


Fig. 3. Stahlserien.

Wasserstoff eingetretene Widerstandsverhältnis der Rohre zueinander als Ausgangswert für die prozentuelle Berechnung sämtlicher bei diesem System Stahl—Wasserstoff eintretenden Widerstandsveränderungen gewählt.

In Fig. 3 ist der gesamte Verlauf der vorliegenden Serie graphisch dargestellt. Als Abszisse ist die gesamte Versuchsdauer in Minuten verzeichnet, die Ordinaten stellen die im Verlaufe dieser Zeit jeweils vorgenommenen Nullpunktsbestimmungen am Galvanometer der Meßbrückenanordnung als Maß für die Änderung des Versuchsrohrwiderstandes dar. Ferner sind die zeitweise eingeschalteten Glühperioden von je 15 Minuten

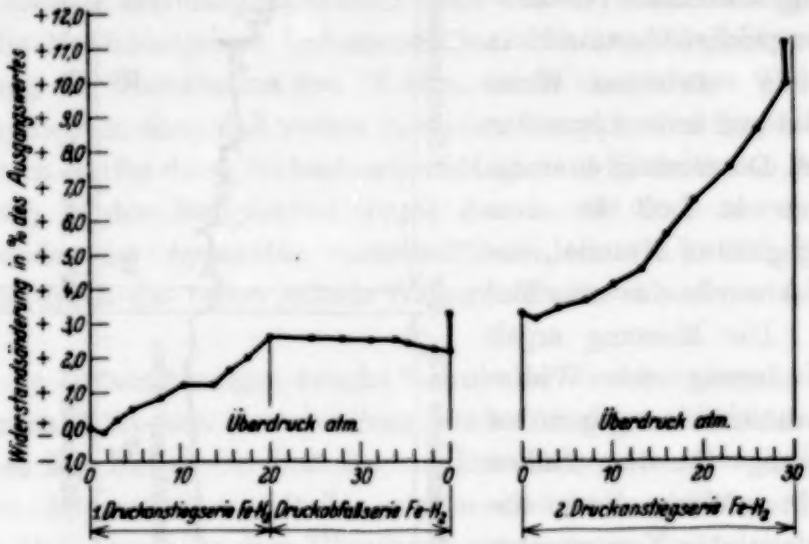


Fig. 4. Stahlserien.

Dauer bei dem durch die ganze Serie konstant eingehaltenen Glühstrom von 154 Amp. durch senkrechte Striche auf der Abszissenachse gekennzeichnet und innerhalb eines einzelnen Druckbereiches fortlaufend numeriert. Die Überdruckgebiete wurden durch Rechtecke dargestellt, deren Höhe die Größe des geltenden Überdruckes und deren Länge dessen Dauer ergibt. Die einzelnen Nullpunkte sind miteinander durch Gerade verbunden; Verbindungen zwischen zwei Messungen, innerhalb welcher geglüht wurde, sind punktiert eingezeichnet. In Fig. 4 sind die Widerstandsänderungen (für jeden Druckbereich im Mittelwert berechnet) als Funktion des Druckes dargestellt, und zwar wurden dieselben als prozentuelle Änderungen des aus dem Widerstandsverhältnis der Rohre nach dem ersten Glühen in Wasserstoff errechneten Ausgangswertes eingezeichnet.

Die Erhöhung des Überdruckes erfolgte in Intervallen von mindestens 3,0 Atm., und zwar in der ersten Druckanstiegserie bis 20,0 Atm., in der zweiten bis 29,0 Atm.

Vor allem ist der Fig. 3 zu entnehmen, daß die bloße Drucksteigerung ohne zeitweise Temperaturerhöhung keine nachweisbare Widerstandsveränderung hervorruft, wie dies schon gelegentlich der Vorversuche erwähnt worden ist. Im Druckgebiet von 1,5 und 3,0 Atm. wird deutlich ersichtlich, daß trotz der bald nach dem Glühen (100 bzw. 160 Minuten) einsetzenden Druckerhöhung der Widerstand gegenüber dem ersten noch im vorhergehenden Druckbereich nach dem Glühen gemessenen Werte zurückging. Diese Erscheinung, daß in der ersten Zeit nach dem Glühen Widerstandsmaxima auftreten, während die später nach Verlauf einiger Stunden vorgenommenen Messungen niedrigere Werte ergeben, trat auch noch bei 4,5, 8,0 und 13,5 Atm. deutlich auf; sie ist wohl darauf zurückzuführen, daß mit zunehmender Zeit bei Raumtemperatur immer weniger Gas in Lösung mit dem Metall verbleibt. Weiter ergibt das erste Glühen nach der Druckerhöhung bis zum Druckbereich von ungefähr 15,0 Atm. in der Regel Höchstwerte, während nach dem zweiten Glühen im selben Druckgebiet die in annähernd gleichen Zeitabständen wie vorher gemessenen Widerstandswerte des Versuchsrohres entweder tiefer liegen oder höchstens den Maximalwerten nach dem ersten Glühen innerhalb der Meßfehlergrenzen gleich sind. Dieses Bild ändert sich erst bei Überdrucken, welche größer als etwa 15 Atm. sind, dann stellen sich auch nach dem zweiten Glühen charakteristische Maxima ein. Das bei 3,0 und 15,5 Atm. versuchsweise zur Feststellung einer etwa eingetretenen Sättigung der Gasaufnahme vorgenommene dritte Glühen ergab in beiden Fällen keine wesentliche Änderung des Widerstandes. Bei 20,0 Atm., der oberen Grenze der ersten Druckanstiegserie, war der Widerstand des Versuchsrohres um insgesamt 2,63% vom Ausgangswert gestiegen, wie dies Fig. 4 zu entnehmen ist. Die im Verlauf der unmittelbar anschließenden Druckverminderungsserie (bis Normaldruck) ohne Einschalten von Glühungen aufgenommenen Widerstandsänderungen waren sehr gering. Der relative Widerstandsrückgang zwischen dem Maximalwert bei 20,0 Atm. (kurz nach dem Glühen gemessen) und dem unter normalem Wasserstoffdruck gemessenen Wert betrug 0,38%; er ist von derselben Größenordnung wie die innerhalb der vorhergehenden Druckanstiegserie in den einzelnen Druckbereichen mit der Zeit eingetretenen Widerstandsrückgänge, so daß man annehmen kann, daß dieser Widerstandsrückgang auch ohne die Druckverminderung eingetreten wäre. Eine Druckreduktion hat also unter den gegebenen Versuchsbedingungen ohne gleichzeitiges Glühen ebenso keinen merklichen Einfluß auf den elektrischen Widerstand wie alleinige Druckerhöhung.

Nach Erreichen des normalen Wasserstoffdruckes wurde versucht, die schon gelegentlich der Vorversuche beobachtete Erscheinung des Widerstandsanstieges bei Stickstoffbeladung zu reproduzieren. Die 3 Stunden nach erfolgtem Stickstoffeinlaß vorgenommenen Widerstandsmessungen zeigten einen Gesamtanstieg von 3,31% des Ausgangswertes.

Unmittelbar anschließend an die Messungen am System Stahl—Stickstoff wurde durch mehrstündiges Spülen mit Wasserstoff eine zweite Druckanstiegserie für Stahl—Wasserstoff eingeleitet. In dieser wurde außer im Gebiet des Normaldrucks in jedem Druckbereich je zweimal geglüht. Bei Normaldruck schien dagegen dreimaliges Glühen angezeigt, um einen sicheren Anfangswert zu erreichen. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, war nämlich nach dem zweiten Glühen noch ein verhältnismäßig starker Widerstandsrückgang eingetreten, während erst nach dem dritten Glühen stabile Werte gemessen werden konnten. Strombelastung und Glühdauer blieben in Übereinstimmung mit der früheren Serie. In der Folge stellte sich nach jedesmaligem Glühen das bereits öfters erwähnte Widerstandsmaximum ein, ebenso tritt für die Druckgebiete über ungefähr 15,0 Atm. wieder die Erscheinung auf, daß das nach dem zweiten Glühen gemessene Widerstandsmaximum das vorhergehende zahlenmäßig übersteigt. Auch sind über 15,0 Atm. keine wesentlichen Widerstandsrückgänge innerhalb zweier Glühperioden zu beobachten. Es hat den Anschein, als ob für das System Stahl—Wasserstoff ein kritischer Minimaldruck bestände, oberhalb welchem die Lösung des Gases im Metall stabiler wird.

Die zweite Druckanstiegserie, welche anschließend an die vorhergehenden Serien ebenfalls in Fig. 3 und 4 graphisch dargestellt ist, wurde bis zu 29,0 Atm. Überdruck ohne Störung fortgesetzt. Beim nächst höheren Druck von 33 Atm. trat gleich zu Beginn des ersten Glühens eine Undichtigkeit an der Naht des Versuchsrohres auf. Der im Rezipienten komprimierte Wasserstoff blies durch einen kleinen Nahtriß ab, und Arbeitsstickstoff drang infolge Verminderung der Reingasmenge in den Rezipienten und damit in das Versuchsrohr ein. Dadurch war unbeabsichtigt und vorzeitig Stickstoff eingeleitet worden. Der Widerstandsanstieg bis zu den 29,0 Atm. Überdruck bei Wasserstoff betrug insgesamt 9,96%; im Stickstoff erfolgte eine weitere Widerstandserhöhung auf 11,12% vom Ausgangswert. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Korrosion des Außenmantels für beide Rohre gleichmäßig verlief, welche Annahme nach den Vorversuchen berechtigt ist.

Eine Wiederholung der Serie Stahl—Wasserstoff hätte bei der vorliegenden Konstruktion der Apparatur kaum genauere Resultate ergeben können, weil durch das Glühen des Versuchsmaterials an freier Luft und

durch die Verwendung gewöhnlicher, d. h. nicht chemisch reiner Metalle gewisse Genauigkeitsgrenzen vorbestimmt sind.

Daher wurde von einer solchen Wiederholung abgesehen und die Versuche nach derselben Art am System Nickel—Wasserstoff fortgesetzt.

Fig. 5 zeigt graphisch den Verlauf der Messungen für das System Nickel—Wasserstoff (Stickstoff). Dabei stimmen die Bezeichnungen mit Fig. 3 überein; die Ordinaten bedeuten auch hier den im jeweiligen Zeitpunkt erreichten Nullpunktswert, der für die Widerstandsberechnung maßgebend ist. Fig. 6 gibt ebenso wie Fig. 4 die Abhängigkeit des Widerstandes vom Druck wieder, wobei als Ausgangswert für die prozentuelle Berechnung der Widerstandsveränderung das nach dem ersten Glühen des Versuchsrohres in Wasserstoff eingetretene Widerstandsverhältnis zwischen Versuchs- und Vergleichsrohr verwendet wurde.

Die erste Druckanstiegserie Nickel—Wasserstoff endet mit dem maximalen Überdruck von 24,0 Atm., dabei erfolgte das Glühen für jeden Druckbereich je einmal durch 15 Minuten und bei 215 Amp. Belastung. Nur unter Normaldruck wurde um ganz sicher zu gehen dreimal geglüht, ebenso im Gebiet des Maximaldrucks von 24,0 Atm. Das dritte Glühen bei Normaldruck erfolgte, weil der Widerstand nach dem ersten Glühen im Mittelwert um 0,73% des im ungeglühten Zustande gemessenen Widerstandswertes gefallen war. Obwohl sich nach dem zweiten Glühen kein wesentlicher Rückgang ergab, schien es doch geboten, durch die dritte Glühung zu untersuchen, ob für Normaldruck bereits stabile Widerstandsverhältnisse bestanden. Aus denselben Erwägungen wurde auch unter 24 Atm. dreimal geglüht, wobei jedoch ebenso wie früher keine wesentliche Änderung des Widerstandes eintrat. Bedeutende Widerstandsschwankungen ergaben sich, wie Fig. 5 zeigt, im Verlauf der ersten Druckanstiegserie nicht. Dies wird durch die Annahme verständlich, daß das Nickel durch die innerhalb der ersten Druckanstiegserie erfolgten Glühungen in Wasserstoff noch nicht hinreichend zur Gasaufnahme aktiviert war. Der erste starke Widerstandsrückgang in Wasserstoff dürfte auf Befreiung der ursprünglich im Material enthaltenen Gasreste durch das erste Glühen, sowie allenfalls auf Rekristallisation beruhen. Die Widerstandsveränderungen erfolgen im Verlauf der ersten Druckanstiegserie typisch derart, daß unmittelbar nach dem Glühen stärkere als die nach einigen Stunden gemessenen Widerstandsschwankungen auftreten. Je weiter die Messungen fortschreiten, desto exakter erkennbare Maximalwerte können verzeichnet werden. (Wachsende Aktivierung.)

Im Verlauf sämtlicher Nickel—Wasserstoffserien wird außerdem deutlich die Tendenz zu andauernden Widerstandsrückgängen ersichtlich. Innerhalb

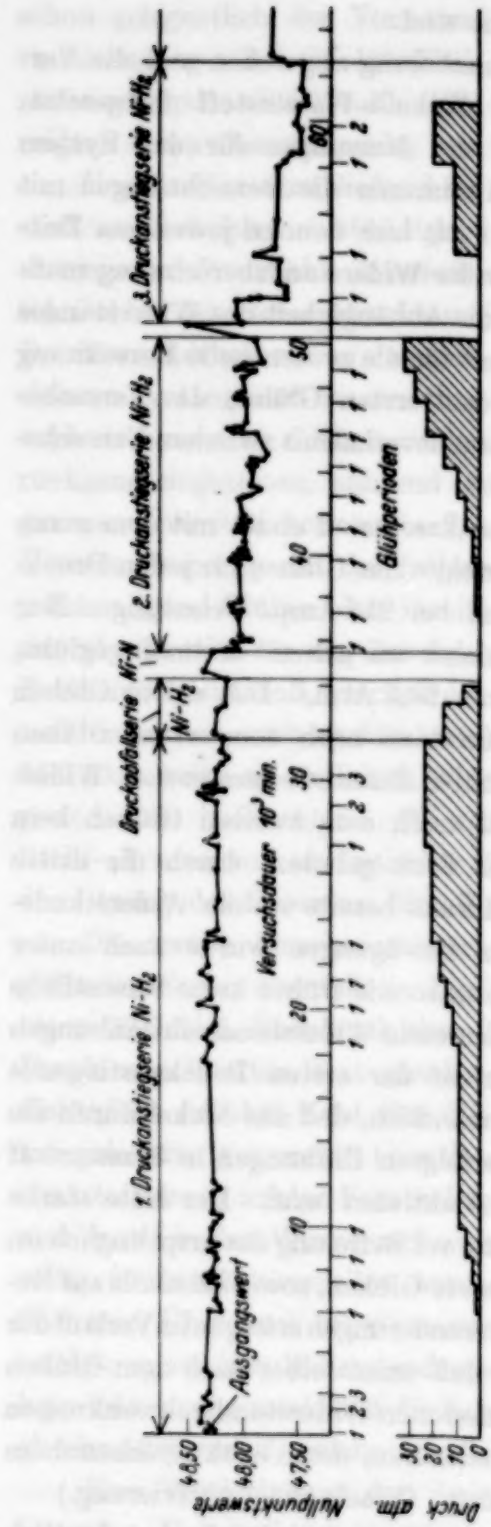


Fig. 5. Nickelserien.

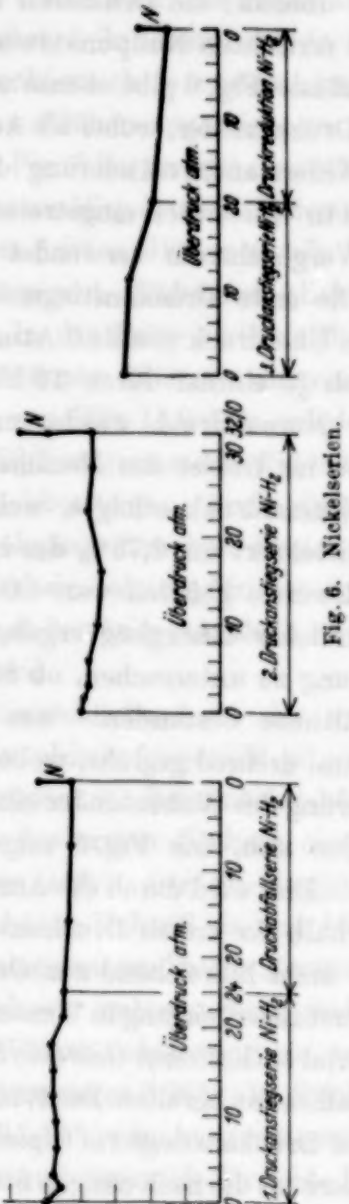


Fig. 6. Nickelserien.

der ersten Druckanstiegserie (bis max. 24,0 Atm.) war der Widerstand schon um 0,52% zurückgegangen. Unter den (analog der früheren Serie Stahl—Wasserstoff) ohne Einschalten von Glühperioden vorgenommenen stufenweisen Druckreduktionen bis zu Normaldruck trat ein weiteres Sinken des Widerstandes um zusammen 0,71% des Ausgangswertes ein.

Zwecks Feststellung des Grades der Aktivierung des Nickels wurde nun der Wasserstoff durch reinen Stickstoff bei Normaldruck ersetzt. Unmittelbar darauf war eine Widerstandserhöhung um 0,22% des Ausgangswertes, d. i. um 0,93% gegenüber dem letzten vor Einlassen des Stickstoffs gemessenen Widerstand eingetreten.

Nun folgte dreistündiges Spülen mit Wasserstoff, wodurch ohne Glühen ein Widerstandsabfall von 0,21% erzielt wurde. Die folgende zweite Druckanstiegserie reproduziert die vorhergehenden Resultate. Als nach Einstellung von 32,0 Atm. Überdruck Undichtigkeit an einer Armatur des Druckzylinders auftrat, konnte nicht verhindert werden, daß Arbeitsstickstoff in den Rezipienten eindrang. Dadurch stieg der Widerstand derart an, daß er innerhalb der Fehlergrenze seinem Ausgangswert vor dem ersten Glühen gleich wurde. Da jedoch der den Anstieg verursachende Stickstoff nicht gereinigt war, kann man diese Widerstandserhöhung nicht mit genügender Sicherheit auf alleinige Stickstoffabsorption des Nickels zurückführen.

Um diese Ergebnisse einwandfrei zu reproduzieren, wurde noch eine dritte Serie Nickel—Wasserstoff gemessen, an welche sich die Einleitung von gereinigtem Stickstoff und die Bestimmung der dadurch verursachten Widerstandsänderung anschloß. Schon durch bloßes Einleiten des Wasserstoffs ging der Widerstand neuerlich um 1,22% zurück. Die weiteren Verminderungen desselben sind aus Fig. 5 ersichtlich; sie sind im Vergleich zu den beiden vorangehenden Serien sehr groß und können auf die bereits vorgeschrittene Auflockerung des Metallgefüges durch die Behandlung mit Wasserstoff (Aktivierung) zurückgeführt werden. Insgesamt fiel der Widerstand im Verlauf dieser Serie Nickel—Wasserstoff um 3,53% vom Ausgangswert. Es ist dabei anzunehmen, daß vor allem der den früheren starken Anstieg des Widerstandes bewirkende Stickstoff durch das mehrmalige Glühen in der Wasserstoffatmosphäre ausgetrieben wurde. Nach dem Ablassen des Arbeitsgases auf Normaldruck wurde durch 90 Minuten mit gereinigtem Stickstoff gespült*. Innerhalb 48 Stunden nach Beendigung

* Die Spüldauer konnte deshalb gekürzt werden, weil der Bombe mehr Gas in der Zeiteinheit zu entnehmen war, als dies der Wasserstoff-Elektrolyseapparat ermöglichte.

der Stickstoffspülung war der Widerstand ohne Glühung infolge der Einwirkung des reinen Stickstoffs um 0,81% gegenüber dem zuletzt in Wasserstoff gemessenen Wert angestiegen, wobei dieser letztgemessene Wert einen absoluten Widerstandsrückgang um 2,72% des Ausgangswertes darstellt.

Ergebnisse. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß wie im Vakuum auch im Gebiet der Überdrucke unter gewissen Vorbedingungen Absorption von Gasen in Metallen eintritt; wenigstens wurde dies für die Metalle Eisen (Stahl) und Nickel bei Wasserstoff- und Stickstoffbeladung nachgewiesen. Dabei scheint keine einfache Gesetzmäßigkeit vorzuliegen, wie dies etwa bei den wässerigen Lösungen der Gase der Fall ist, sondern es dürfte vielmehr die Absorptionsfähigkeit der Metalle mit der im Verlauf der Untersuchungen fortschreitenden Aktivierung wachsen. Dies wird durch die Annahme leicht erklärlich, daß im Verlauf des mehrfachen Glühens der Versuchsmaterialien unter Überdrucken (bis zu 30 Atm.) und der jedesmal nach dem Glühen einsetzenden Abkühlung derselben auf Raumtemperatur eine Lockerung des molekularen Gefüges eintritt, welche gegenüber dem Anfangszustand eine leichtere Gasaufnahme bzw. -abgabe durch das Metall ermöglicht.

Aus der Änderung des elektrischen Widerstandes der Versuchsrohre wurden Rückschlüsse auf die Gasbeladung gezogen.

Das Verhalten der beiden untersuchten Materialien Stahl und Nickel gegenüber Wasserstoff ist bei der verwendeten Versuchsmethode verschieden; bei Aufnahme von Stickstoff besteht jedoch Analogie. Während sich unter der fortschreitenden Beladung eine ständige Widerstandszunahme des Systems Stahl—Wasserstoff ergibt, geht der Widerstand des Systems Nickel—Wasserstoff im Laufe einer Serie von Messungen andauernd zurück. Die ersten innerhalb eines Druckbereiches kurz nach dem Glühen vorgenommenen Widerstandsbestimmungen ergeben bei beiden Metallen höhere Werte als die später nach Verlauf von einigen Stunden vorgenommenen Messungen. Dies läßt sich damit erklären, daß beide Metalle bei erhöhter Temperatur (Glühen) das unter Überdruck stehende Versuchsgas zwar aufnehmen (lösen), später aber bei Erreichung der Raumtemperaturen zumindest teilweise wieder abgeben (Widerstandsrückgang). Doch scheint sich bei Stahl eine stabile Lösung Stahl—Wasserstoff zu bilden, worauf der dauernd im Verlauf einer Serie anwachsende Widerstand hinweist. Nickel zeigt dagegen trotz hoher Überdrucke andauernd Widerstandsrückgänge, es dürfte wahrscheinlich den nach jedem Glühen aufgenommenen Wasserstoff bei Raumtemperatur zur Gänze abgeben.

Stickstoff bewirkt schon unter Normaldruck bei beiden Metallen stets einen bedeutenden Widerstandsanstieg, falls dieselben durch Glühen in Wasserstoff unter Überdrucken vorbereitet (aktiviert) wurden; dabei sind die im Verlauf einer Serie bei vorgeschrittener Aktivierung gelegentlich der zweiten Stickstoffbeladung erzielten Widerstandsanstiege größer als die bei der ersten Stickstoffaufnahme.

Der bei beiden Metallen typisch nach erfolgter Aktivierung bei der Stickstoffaufnahme eintretende Widerstandsanstieg läßt mit Recht vermuten, daß durch die vorliegende Untersuchungsmethode, nämlich mehrmalige Beladung mit Wasserstoff unter Erhöhung und Verminderung der Überdrucke bei zeitweisem Glühen von kurzer Dauer, eine Art Aktivierung vorzuliegen scheint, wie eine solche in ähnlicher Weise bereits früher von M. A. Schirmann* durch Auflockerung der Metallstruktur im Hochvakuum ausgearbeitet wurde.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Hochdruckapparatur sowie eine Untersuchungsmethode ausgearbeitet und zur Anwendung gebracht, welche zu den unter 2 und 3 angegebenen Versuchsresultaten geführt hat.

Der Innenmantel von Metallrohren wurde Wasserstoffgas unter variablen Überdrucken (im Bereich Normaldruck bis 30 Atm.) ausgesetzt, ferner wurden die Rohre innerhalb jedes Druckbereiches über kurze Zeitintervalle geglüht, dann abgekühlt und ihr elektrischer Widerstand gemessen. Auch wurden diese durch die obige Behandlung vorbereiteten (aktivierten) Rohre mit Stickstoff unter Normaldruck beladen.

2. Unter den bei 1 angegebenen Versuchsbedingungen entsteht vermutlich eine stabile Lösung Stahl- (Eisen-) Wasserstoff, worauf eine andauernde Erhöhung des Widerstandes des untersuchten Rohres hinweist. Der Widerstand aktivierter Stahlrohre wird durch die Beladung mit Stickstoff unter Normaldruck bedeutend erhöht.

3. Bei dem unter 1 angegebenen Gange der Untersuchungen scheint Nickel eine instabile Lösung Nickel—Wasserstoff zu ergeben; es tritt beim nichtaktivierten Nickel eine weitgehende Verminderung des Widerstandes des Versuchsmaterials auf. Dagegen nehmen aktivierte Nickelrohre Stickstoff auf, worauf aus der dabei eintretenden Widerstandserhöhung geschlossen wird.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, im Juli 1928.

* M. A. Schirmann, l. c.

Beiträge zur Analyse des S_2-Spektrums*.

Von **R. Rompe** in Berlin.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1930.)

Es wird der Elektronenübergang für die von Rosen geordneten Banden ermittelt. Die von Hg 2967, 3022, 3131, 3655 angeregten Resonanzserien werden in das $n' - n''$-Schema eingeordnet, zum Teil auch in die Teilbanden. Ihr Verhalten bei Anwesenheit von Fremdgasen wird untersucht.

Das Spektrum des zweiatomigen Schwefeldampfes ist in jüngerer Zeit vor allem durch Henri und Teves**, Teves***, Rosen**** untersucht worden. Einige wichtige Resultate dieser Arbeiten seien nochmals zusammengestellt:

1. Das Bandenspektrum des S_2-Moleküls erstreckt sich vom Sichtbaren bis weit ins Ultraviolette. Es kommen in ihm vor die von Henri mit Prädissoziation bezeichnete Erscheinung, das von Rosen gefundene Fehlen einer Rotationsfeinstruktur der Banden mit λ größer als 3650 Å, sowie die „Gruppenstruktur" in der Umgebung der Prädissoziation und im Ultravioletten. Über die Prädissoziation sind seit ihrer Entdeckung verschiedene Arbeiten erschienen, in letzter Zeit eine Arbeit von Herzberg†, doch soll auf diese Arbeiten hier nicht eingegangen werden††.

2. Die meisten der Banden lassen sich in ein $n' - n''$-Schema einordnen (Rosen); sie gehören zu einem Elektronenübergang. Für diese Banden ist die Intensitätsverteilung, ihre Abhängigkeit von Druck, Temperatur eingehend untersucht worden. Ferner hat Rosen für sie die Dissoziationsarbeit und Teves die Trägheitsmomente bestimmt.

3. Bei monochromatischer Erregung im Gebiet 2900 bis 3700 Å lassen sich Resonanzserien anregen; eine Feinstrukturanalyse hat zuerst Swings††† versucht. Über diese Serien wird weiter unten ausführlich gesprochen werden.

Über die Natur des bei den in 2. erwähnten Schwefelbanden vorkommenden Elektronenübergangs ist von den oben angeführten Autoren nichts gesagt worden. Es soll zunächst deshalb kurz auf diese Frage ein-

---

* Berliner Dissertation.
** W. Henri und W. Teves, C. R. **179**, 1156, 1924.
*** C. M. Teves, Dissertation Zürich 1926.
**** B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927; **48**, 545, 1928; **52**, 16, 1928.
† W. Herzberg, ebenda **61**, 604, 1930.
†† R. L. de Kronig, ebenda **62**, 300, 1930.
††† P. Swings, C. R. **189**, 1929.

gegangen werden. Teves* hatte gefunden, daß die S_2-Banden aus $P-Q-R$-Zweigen bestehen, und zwei dieser Banden zur Bestimmung der Trägheitsmomente ausgemessen. Als Genauigkeit der Messung gibt er $\pm 2\,\mathrm{cm}^{-1}$ im Minimum (für starke Linien) an. Im folgenden seien diese Banden nochmals angeführt (Tabelle 1 und 2).

Tabelle 1.
Teilbande: 31 787 cm^{-1}.

m	I	II	III
1	31 794,2	31 787,1	31 785,6
2	96,5	—	82,7
3	99,3	86,1	76,1
4	802,8	—	—
5	03,9	82,7	—
6	05,9	—	59,2
7	07,7	77,6	52,7
8	—	73,1	43,3
9	—	71,3	37,1
10	09,4	67,4	27,6
11	—	63,1	21,6
12	—	59,2	10,8
13	—	—	04,0
14	—	—	693,7
15	—	—	—

Tabelle 2.
Teilbande: 29 250 cm^{-1}.

m	I	II	III
1	29 255,9	29 249,8	—
2	59,2	48,8	29 242,8
3	62,2	—	39,2
4	64,4	—	32,5
5	67,3	45,9	—
6	—	42,8	18,6
7	—	39,2	14,2
8	70,9	—	—
9	—	35,6	02,9
10	Kante	29,2	—
11	—	26,1	—
12	—	21,7	175,4
13	—	—	65,1
14	—	—	—
15	—	—	—

Diese beiden Banden entsprechen den Übergängen im Kantenschema von Rosen:

n'	n''	λ^{-1}
0	4	29 250 cm^{-1}
1	1	31 787 cm^{-1}

n' ist dabei der Wert der Kernfrequenz im angeregten Zustand. Teves deutet nun die Linien *I* als *R*-Zweige, II als *Q*-Zweige, III als *P*-Zweige der Banden, indem er sie mit guter Näherung durch entsprechende quadratische Parabeln darstellt. Aus den Koeffizienten dieser Formeln entnimmt er die Werte für die „Nullinien" der Banden, also 31 787 und 29 250, sowie die Trägheitsmomente für den Normal- und angeregten Zustand. Weitere Schlußfolgerungen hat Teves — entsprechend dem damaligen Stand der Bandenforschung — aus seinem Material nicht gezogen. Es soll deshalb hier versucht werden, einige Aufschlüsse über die Natur des Elektronenübergangs bei diesen Banden aus dem Tevesschen Material zu erhalten.

* C. M. Teves, Dissertation Zürich 1926.

Aus den Angaben von Teves kann man entnehmen, daß die Laufzahl m so gewählt wurde, daß RQP-Linien, die bei Absorption dasselbe Ausgangsniveau haben, dieselbe Laufzahl erhalten; Teves hat also nach „unteren Niveaus" nummeriert. Mit Berücksichtigung dieser Zählung sehen die allgemeinen Ansätze für RQP-Linien folgendermaßen aus*:

$$\begin{aligned} R(m) &= F(m+1) - f(m), \\ Q(m) &= F(m) - f(m), \\ P(m) &= F(m-1) - f(m). \end{aligned}$$

Dabei ist F der Rotationsstern im angeregten, f im nicht angeregten Zustand. Daraus ergeben sich die „Kombinationsbeziehungen":

$$\begin{aligned} R(m) \quad &- Q(m) \quad = F(m+1) - F(m) \quad = (\Delta_1 F) R, \\ Q(m-1) &- P(m+1) = F(m+1) - F(m) \quad = (\Delta_1 F) P, \\ R(m) \quad &- Q(m+1) = f(m+1) - f(m) \quad = (\Delta_1 f) R, \\ Q(m) \quad &- P(m+1) = f(m+1) - f(m) \quad = (\Delta_1 f) P, \\ R(m) \quad &- P(m) \quad = F(m+1) - F(m-1) = \Delta_2 F, \\ R(m-1) &- P(m+1) = f(m-1) - f(m+1) = \Delta_2 f. \end{aligned}$$

Von der Richtigkeit dieser Beziehungen kann man sich leicht an Hand der Fig. 1 überzeugen.

Die hier aufgestellten Kombinationsbeziehungen unterscheiden sich etwas von den z. B. von Mulliken** angegebenen: das rührt daher, daß

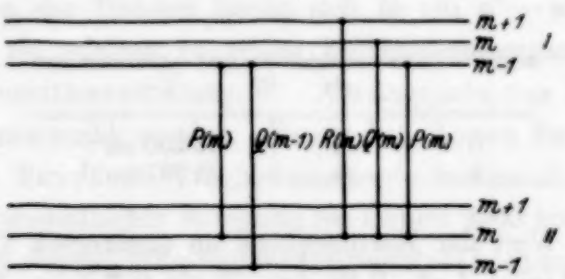


Fig. 1.

gewöhnlich nach „oberen Niveaus" nummeriert wird, d. h. Linien mit gleichem Ausgangsniveau bei Emission dieselbe Laufzahl erhalten. Die Tabellen 3 und 4 geben die Werte $\Delta_1 F$; $\Delta_1 f$ für die beiden Banden 29250 und 31787 an: Die $\Delta_1 F$; $\Delta_1 f$ sollen sich in bekannter Weise in erster Näherung durch eine in mn lineare Funktion darstellen lassen, wobei die Koeffizienten von m die Werte von $B = h/8\pi^2 J_0$ im angeregten bzw.

* Vgl. z. B. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 481, 1926.
** R. S. Mulliken, l. c.

Tabelle 3.

	$R(m)-Q(m+1)$		$(\Delta_1 f)_R$	$Q(m)-P(m+1)$		$(\Delta_1 f)_P$
Teilbande: 29 250 cm^{-1}	1	2	7	1	2	7
	2	3	11	2	3	9,8
	3	4	15,4	3	4	15,7
	4	5	19,8	4	5	19,8
	5	6	24,5	5	6	25,1
	6	7	28,6	6	7	28,5
	7	8	33	7	8	33
	8	9	36,3	8	9	37,4
	9	10	42,6	9	10	43,6
	10	11	45,9	10	11	46,2
	11	12	—	11	12	—
	12	13	—	12	13	—
	13	14	—	13	14	—
Teilbande: 31 787 cm^{-1}	1	2	7	1	2	—
	2	3	10,4	2	3	10,1
	3	4	15,1	3	4	15,4
	4	5	19,5	4	5	19,6
	5	6	23,7	5	6	23,5
	6	7	28,3	6	7	27,8
	7	8	34,6	7	8	34,4
	8	9	37,3	8	9	37,4
	9	10	41,8	9	10	41,9
	10	11	46,3	10	11	45,9

Tabelle 4.

$R(m)-Q(m)$		$\Delta_1(F)_R$	$Q(m+1)-P(m+1)$		$(\Delta_1 F)_P$
1	1	6,1	2	2	6
2	2	10,4	3	3	9
3	3	14,0	4	4	14
4	4	18,0	5	5	18
5	5	21,4	6	6	21
6	6	26,0	7	7	25
7	7	31	8	8	30
8	8	34	9	9	32,7
9	9	36	10	10	37
10	10	42	11	11	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
1	1	—	2	2	—
2	2	10,3	3	3	10,0
3	3	13,2	4	4	13
4	4	18,6	5	5	18,0
5	5	21,2	6	6	21
6	6	25,7	7	7	25
7	7	30,2	8	8	30
8	8	35,5	9	9	34
9	9	38,0	10	10	(?) 38,3
10	10	42,0	11	11	41,5

nicht angeregten Zustand geben sollen. Man erhält auf diese Weise aus $(\Delta_1 f)_P$ und $(\Delta_1 f)_R$ mit guter Übereinstimmung für die Bande 29250 den Wert 4,32 für $2\,B''$, für die Bande 31787 den Wert $2\,B'' = 4{,}3$.

Für den angeregten Term erhält man hingegen in beiden Teilbanden keine Übereinstimmung zwischen den aus $(\Delta_1 F)_R$ und $(\Delta_1 F)_R$ berechneten B''-Werten, es ergibt sich vielmehr $(2\,B')_P = 3{,}9$; $(2\,B')_R = 4$.

Noch deutlicher ergibt sich diese Diskrepanz aus der graphischen Darstellung der Δ in Abhängigkeit von m.

Man hat also im angeregten Zustand eine Aufspaltung des Rotationsterms, die für den „Kombinationsdefekt" verantwortlich ist, während der unangeregte Term einfach ist. Daß ein solches „σ doubling*" für mindestens einen der beiden Terme vorliegen würde, war aus dem Vorhandensein eines Q-Zweiges vorherzusehen**. Es wäre nun zu erwarten, daß diese Aufspaltung linear mit m geht, doch lassen sich bei der Tevesschen Meßgenauigkeit hierüber keine Aussagen machen. Man kann aber jedenfalls mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß für den angeregten Term der Wert

* In der neuen Bezeichnungsweise: „Λ-doubling" vgl. Mulliken, Interpretation of Band Spektra Part I, II, 1930.

** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 481 u. ff., 1926.

von $i = (i' + i'')$* (in der Hundschen Terminologie**) von Null verschieden ist. Die tatsächliche Größe von i läßt sich aus der Zahl der ausfallenden Linien bzw. aus der Breite der Lücke zwischen P- und R-Zweig ermitteln.

Setzt man die Rotationsterme an wie folgt:

$$F(j) = B'(j(j+1) - i'^2) + \cdots$$
$$f(j) = B''(j(j+1) - i''^2) + \cdots, \quad j = i, i+1 \cdots$$

so erhält man für den Abstand der ersten vorkommenden P- und R-Linie (vgl. Fig. 2):

$$L = B'((i'+1)(i'+2) - i'^2) - B'(i'(i'+1) - i'^2)$$
$$+ B''((i''+1)(i''+2) - i''^2) - B''(i''(i''+1) - i''^2),$$

daraus ergibt sich die Lückenbreite L:

$$L = 2B'(i'+1) + 2B''(i''+1) = L_0 + 2B'i' + 2B''i'',$$

wenn man L_0 den Wert von L für $i' = i'' = 0$ nennt. Nimmt man an, daß für die Teilbanden 29250 und 31787 $i'' = 0$, $i' \geqq 0$ ist, so erhält man für L in Abhängigkeit von i':

L	i'
8,3	0
12,3	1
16,3	2

Es ist dabei zu berücksichtigen, daß S_2 ein „gerades" Molekül ist, weshalb nur ganzzahlige Werte von i vorkommen. Die Teilbande 29250 liefert dann $R(1) - P(2) = 12{,}1$, was $i' = 1$ entsprechen würde; die Teilbande 31787 ergibt $R(1) - P(1) = 8{,}6$, was $i' = 0$ entspricht und mit dem Vorhandensein eines Q-Zweiges und des Kombinationsdefektes in Widerspruch steht. $R(1) - P(2)$ liefert jedoch den Wert 12,5, der ebenfalls auf $i' = 1$ schließen läßt, so daß es wahrscheinlich ist, daß der von Teves für $P(1)$ angegebene Wert nicht stimmt; es ist dies durchaus möglich, da nach Teves $Q(3)$, eine sehr starke und breite Linie, $P(1)$ überdeckt. Mit der Annahme, daß $P(2)$ die erste vorhandene P-Linie ist, hat man

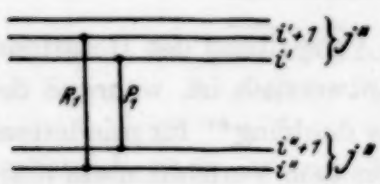


Fig. 2.

* F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657 u. ff., 1926.
** i entspricht $\Lambda + s$ bei Mulliken.

dann sofort für beide Banden $i' = 1$. Man erhält damit für die Rotationsterme:

$$F(j) = B'(j(j+1) - 1),$$
$$f(j) = B''(j(j+1)),$$

wobei B' die Werte 3,9 und 4, B'' den Wert 4,3 hat.

Nachdem man festgestellt hat, daß $i'' = 0$, $i' = 1$ ist, kann man auch die zugehörigen Elektronenterme angeben. $i'' = 0$ führt auf einen $^1\Sigma$-Term, $i'' = 1$ könnte $^1\Pi$, $^3\Pi$ sein. $^3\Pi$ kommt sicher nicht in Frage, weil man dann wahrscheinlich auch die Übergänge nach $^3\Pi$ haben würde; man weiß ja nicht, ob für Interkombinationslinien bei Molekülen dieselben Auswahlregeln für den Totalimpuls der Elektronen gelten wie bei Atomen*. Es bleibt übrig $^1\Pi$, was sowohl den Q-Zweig plausibel macht, wie die Art des Kombinationsdefektes sowie die Aufspaltung des P-Zweiges in 29250, die bei den anderen Zweigen wahrscheinlich durch Meßfehler verdeckt wird (vgl. Fig. 3). Somit wäre der Elektronenübergang der Teilbanden

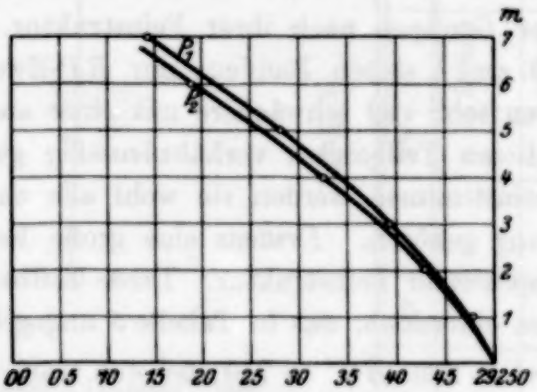


Fig. 3.

29250 und 31787, und damit des gesamten Rosenschen Bandensystems: $^1\Sigma - {}^1\Pi$, wobei $^1\Sigma$ der Grundzustand ist. Ein Punkt, über den sich auf Grund der Tevesschen Messung sehr wenig aussagen läßt, ist die Frage des Intensitätswechsels innerhalb der einzelnen Zweige** (Alternating intensities). Nach einer Bemerkung von Heitler*** wäre bei allen Molekülen, deren Kerne nur aus α-Teilchen zusammengesetzt sind, also He_2, O_2 z. B. und auch S_2, ein vollständiges Ausfallen jeder zweiten Linie

* Die Auswahlregeln für Elektronenübergänge sind nach Mulliken — analog zum Zeemaneffekt in starken Feldern — $\Delta m_\Lambda = 0, \pm 1$; $\Delta m_S = 0$ (j ist keine Quantenzahl mehr!). Dementsprechend ist nur der Übergang: $^1\Sigma$ ($\Lambda = 0$, $s = 0$) nach $^1\Pi$ ($\Lambda = 1$, $s = 0$) zu erwarten.

** Vgl. z. B. S. Mulliken, l. c.

*** G. Heitler, Naturw. 18, 1930.

zu erwarten. Die Nummerierung der Rotationslinien hätte dann nach geraden oder ungeraden Zahlen zu erfolgen. Es ist schon lange bekannt, daß dies tatsächlich für He_2, O_2 zutrifft*. Im Gegensatz dazu steht die oben gegebene Nummerierung der S_2-Linien, die nach fortlaufenden Zahlen erfolgt ist. Man könnte natürlich versuchen, die S_2-Linien ebenfalls nach geraden oder ungeraden Zahlen zu nummerieren, würde dabei jedoch auf einen wesentlich kleineren Wert von B kommen. In Verbindung mit der gemessenen Lückenbreite würde das auf größere i' und i'' schließen lassen, womit der einfache Bau der Teilbande nicht zu vereinbaren wäre. Ob bei S_2, wenn nicht ein gänzliches Ausfallen jeder zweiten Linie, so doch wenigstens ein Wechsel der Intensitäten stattfindet, ähnlich wie bei Li_2, Na_2, und anderen zweiatomigen Molekülen läßt sich nicht sagen, da in der Tevesschen Arbeit keine Intensitätsangaben enthalten sind.

Eine ganze Reihe neuer S_2-Banden im Ultravioletten hat Gilles** gefunden, indem er durch eine mit S_2-Dampf von kleinem Druck gefüllte Quarzkugel eine nicht kondensierte elektrische Entladung leitete. Er unterscheidet vier Gruppen nach ihrer Feinstruktur. *Erstens* zwischen 45651 und 40000 cm^{-1} sieben Banden; nur RP-Zweige. *Zweitens* eingeschachtelt sieben sehr viel schwächere mit einer anderen Feinstruktur. Da einige von diesen Teilbanden verhältnismäßig gut mit von Rosen gefundenen übereinstimmen, werden sie wohl alle zu dem Rosenschen Elektronenübergang gehören. *Drittens* eine große Reihe sehr intensiver Banden mit komplizierter Feinstruktur. Diese Teilbanden lassen sich in ein Kantenschema einordnen, das in Tabelle 5 angegeben ist.

Dabei ist $\Delta n' = 220$, $\Delta n'' = 750$; bei den stärkeren Teilbanden hat man zwei bis drei dicht benachbarte Bandenköpfe mit den konstanten Abständen $\Delta \nu = 10\,cm^{-1}$ bzw. $\Delta \nu = 5\,cm^{-1}$. *Viertens* eine Reihe schwächerer Teilbanden, von denen die meisten in das Rosensche System eingeordnet werden konnten.

Es sieht also so aus, als ob bei der Anregung durch elektrische Entladung außer dem $^1\Sigma - {}^1\Pi$-Übergang noch zwei weitere angeregt werden können. Der in 1. beschriebene wird seiner Feinstruktur nach wohl ein $^1\Sigma - {}^3\Sigma$- oder $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang sein. 3. stellt wahrscheinlich einen Übergang aus demselben Grundniveau wie die Rosenschen Banden dar, also etwa $^1\Sigma - {}^3\Pi$, wofür besonders $\Delta n'' = 750$ spricht. Dabei wäre allerdings beachtenswert, daß alle drei Übergänge vom Singuletterm nach

---

* W. Ossenbrüggen, ZS. f. Phys. **49**, 167, 1928.
** J. Gilles, C. R. **188**, 1929.

dem Tripletterm vorkommen können. Die sich aus dieser Zuordnung ergebenden Elektronenterme des S_2 sind in Fig. 4 dargestellt.

Bei monochromatischer Anregung des S_2-Dampfes kann man, wie zuerst Rosen gezeigt hat, Resonanzserien analog zu denen des J_2, Na_2, K_2 erhalten. Bei Erregung mit den Linien eines heißen Hg-Bogens erhält man lange Züge von mehr oder weniger linienreichen Gruppen, die die einzelnen zu bestimmten End-

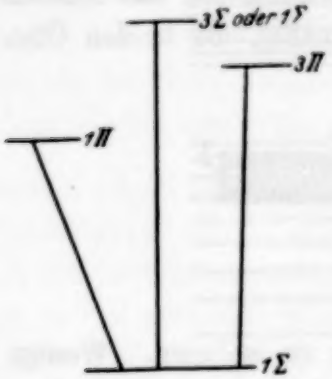


Fig. 4.

niveaus n gehörenden „Glieder" der Resonanzserien darstellen. Dabei kommt es vor, daß infolge der großen Breite der erregenden Quecksilberlinien:

1. eine große Anzahl von Rotationsniveaus einer Teilbande gleichzeitig von einer Linie,

2. Rotationsniveaus, die zu verschiedenen n'' gehören, angeregt werden.

3. Liniengruppen, die zu verschiedenen R-Serien gehören, sich überlappen können.

Tabelle 5.

n'' → / n' ↓	$\Delta n'$																							
																							39 840	
																					218	39 831		
																					219			
																					39 622			
																					39 611			
																					38 812			
																					38 810			
																					38 800			
																					243			
																					243			
																					240			
																					240			
																					39 379			
																					39 368			
																					38 570			
																					38 561			
																					260			
																					264			
																					210			
																					214			
																					39 115			
																					39 108			
																					38 361			
																					38 348			
																					37 542			
																					37 537			
																					37 524			
																					255			
																					230			
																					217			
																					230			
																					38 860			
																					38 132			
																					38 121			
																					37 309			
																					37 308			
																					200			
																					37 117			
																					37 104			
																					200			
																					36 904			
																					36 890			
																					240			
																					36 664			
																					36 654			
																					230			
																					36 430			
																					36 420			

Es ist daher außerordentlich schwer, das Resonanzspektrum des S_2, angeregt mit breiten Quecksilberlinien, zu entwirren. Es hat jedoch schon Rosen darauf hingewiesen, daß die wesentlich schmäleren Quecksilberlinien eines wassergekühlten Bogens mit magnetischer Ablenkung ein bedeutend übersichtlicheres *R*-Spektrum liefern. Von den oben angeführten Komplikationen bleibt allenfalls 1 noch bestehen, so daß eine Analyse dieses Spektrums wesentlich leichter möglich ist.

Die für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen benötigte Apparatur zeichnet sich durch große Einfachheit aus und gleicht in wesentlichen Punkten der bereits von Rosen verwendeten. Der Schwefel wird im Hochvakuum in eine mit einem etwa 15 cm langen, 1 cm starken Ansatzrohr versehene Quarzkugel von etwa 5 bis 7 cm Durchmesser destilliert. Die Quarzkugel kommt in einem passenden zylinderförmigen Ofen, dessen Mantel mit einem rechteckigen Fenster versehen ist, das Ansatzrohr in einen röhrenförmigen Ofen. Es ist zweckmäßig, die beiden Öfen durch

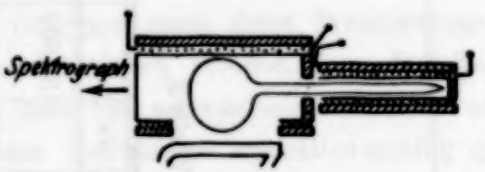


Fig. 5.

entsprechende Asbestscheiben gegeneinander zu isolieren. Wenige Zentimeter unter dem Fenster des Zylinderofens befindet sich das Leuchtrohr des in einen oben offenen Messingkasten eingebauten Hg-Brenners. Der Kasten hat einen Anschlußstutzen für eine Wasserzuleitung sowie ein Überlaufrohr, durch das das zufließende Wasser mittels einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt werden kann, ferner zwei Magnetspulen, welche die Entladung im Leuchtrohr gegen die obere Wandung drücken sollen (vgl. Fig. 5).

Die Temperatur des Röhrenofens, die stets kleiner war als die des Zylinderofens, bestimmte den Dampfdruck des Schwefels; bei Fremdgaszusatz in der Quarzkugel ist zu beachten, daß infolge der Herabsetzung der Diffusionsgeschwindigkeit die Einstellung des Druckgleichgewichts länger dauert als bei Hochvakuum. Die Photographien wurden mit einem Einprismenquarzspektrographen von Fuess gemacht. Die Dispersion betrug etwa 13 Å/mm. Für einige Aufnahmen konnte ein Quarzspektrograph von Schmidt & Haensch benutzt werden, der bei derselben Dispersion wesentlich bessere Auflösung hatte.

An Plattensorten wurden hauptsächlich verwendet Ortho-Isodux und Andresa (Ultra spezial). Erstere ist sehr empfindlich, neigt deshalb zum Schleiern, Andresa hat etwas feineres Korn, so daß sie sich zu Vergrößerungen besser eignet. Beide Plattensorten lassen sich mit Ammoniak (1 : 10) sensibilisieren. Zur Entwicklung wurde Rodinal benutzt, da das Plattenkorn bei der Auflösung der verwendeten Spektrographen noch erträglich war.

Die Belichtungszeiten variierten zwischen 1 und 96 Stunden.

Von den Linien einer gekühlten Quecksilberlampe erregen 2967, 3020, 3126 sowie das Dublett 3131 Resonanzserien bereits bei Temperaturen von ungefähr 400°; über 600° kommt noch eine von 3655 Å angeregte dazu. Swings* gibt außer diesen fünf Serien noch eine sechste, von 2890

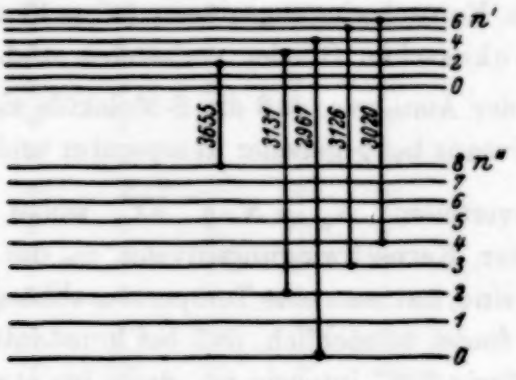


Fig. 6.

angeregte an, jedoch soll diese Serie nur bei ganz geringen Drucken auftreten und wird wahrscheinlich nur bei der außerordentlich großen Intensität der Swingsschen Anordnung sichtbar werden**.

Die Erregung der Serien verteilt sich wie folgt auf die einzelnen Kernschwingungsniveaus:

Hg	3131	$n'' = 2$	nach	$n' = 3$,
„	3126	$n'' = 3$	„	$n' = 5$,
„	3020	$n'' = 4$	„	$n' = 6$,
„	2967	$n'' = 0$	„	$n' = 4$,
„	3655	$n'' = 8$	„	$n' = 2$.

Zur näheren Illustration sei Fig. 6 beigefügt.

---

* P. Swings, ZS. f. Phys. **61**, 681, 1930.

** Bei Temperaturen von 500° an erregt auch Hg 3343 eine Resonanzserie, doch ist diese infolge Überlagerung mit der starken Serie 3131 schwer zu erfassen.

Nach dieser Zuordnung wäre für die einzelnen Serien eine verschiedene Anzahl anti-Stokesscher Glieder zu erwarten, und zwar für:

3131	2	3131	2,
2967	0	2967	0,
3126	3	Tatsächlich sind beobachtet worden: 3126	3,
3020	4	3020	4,
3655	8	3655	2.

Bei der Serie 3655 waren selbst bei 48 Stunden Exposition, wenn die intensivsten Glieder angefähr dieselbe Intensität hatten wie die Quecksilberlinie 3343 (mittelstark), mehr als zwei anti-Stokessche Glieder nicht zu finden. Auf diese merkwürdige Erscheinung mag schon an dieser Stelle hingewiesen sein; man sieht am besten aus Fig. 6, daß bereits vom nächsthöheren angeregten Kernschwingungsniveau ($n' = 3$) an sämtliche zu erwartenden anti-Stokesschen Glieder vorhanden sind.

Entsprechend der Annahme, daß die S-Moleküle sich auf die einzelnen Kernschwingungsniveaus bei gegebener Temperatur und konstantem Druck nach dem Gesetz verteilen: $N_n = N \cdot e^{-\frac{n \cdot \omega}{\varkappa T}}$, wobei N die Gesamtzahl, N_n die Zahl im n-ten Kernschwingungsniveau, ω_0 die Grundfrequenz der Kernschwingungen sind, hat man eine Temperaturabhängigkeit der R-Serien zu erwarten. Man findet tatsächlich, daß bei konstantem Druck zunächst bei etwa 350° die Serie 2967 intensiv ist, dann bis etwa 600° 3131, 3126, 3020 in dieser Reihenfolge an Intensität gewinnen, bis dann über 600° 3655 zu erscheinen beginnt. Von etwa 700° an verlieren die erstgenannten Serien merklich an Intensität; bei 900°, wo 3655 außerordentlich intensiv erscheint, ist von den übrigen Serien nicht mehr viel zu sehen. Über 900° konnte die Temperatur nicht erhöht werden, da der Quarz von den Eisendämpfen (der Zylinderofen war um ein Eisenrohr gewickelt) binnen weniger Stunden förmlich durchgefressen wurde. Es war deshalb nicht möglich, festzustellen, bei welcher Temperatur 3655 ihr Maximum erreicht, noch ob — was einigermaßen wahrscheinlich ist — nicht noch weitere R-Serien durch 4040 und 4358 angeregt werden.

Im Gegensatz zu dem temperaturabhängigen Intensitätsverhältnis der einzelnen R-Serien gegeneinander ist die Intensitätsverteilung innerhalb einer Serie einzig bestimmt durch die Übergangswahrscheinlichkeiten. Tabelle 6 soll eine Übersicht über die Intensitätsverhältnisse innerhalb der Serien geben. Dabei hat die stärkste Linie jeder Serie die Zahl 5 erhalten ohne Rücksicht auf ihr Verhältnis zu den Intensitäten der anderen Serien.

In der Tabelle 6 bedeutet: — nicht vorhanden, + zwar vorhanden, aber wegen irgendwelcher Störung nicht verwertet.

Tabelle 6.

n''	$n'=0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0			—	1	[1?]	2	1				
1			—	3	2	2	2				
2			—	[5]	2	5	2				
3			—	5	3	[2?]	3				
4			—	1	5	2	[5]				
5			—	2	3	1	2				
6			1	5	1	1	3				
7			3	4	5	+	5				
8			[5]	3	3	+	2				
9			5	3	1	+	3				
10			5	5	3	+	3				
11			4	4	2	+	+				
12			+	3	1	+	+				
13			4	2	+	+	+				
14			3	2	+	+	+				
15			+	2	+	+	+				
16			2	1	+	+	+				
17			1	1	+	+	+				
18			1	1	+	+	+				
19			1	+	+	+	+				
20			+	+	+	+	+				

Die Teilbanden, in welchen die erregenden Linien liegen, sind eingerahmt □.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß bis auf die Serie 3655, die an und für sich eine exzeptionelle Stellung einnimmt, und 3126, die wegen Überlagerung mit anderen Linien nicht verwertet wurde, sämtliche Serien drei Maxima aufweisen. Z. B. die Serie 3131 bei $n'' = 2, 6, 10$. Die Lage der Maxima verschiebt sich etwas von Serie zu Serie. Das Auftreten dreier Maxima ist auf Grund der Condonschen Überlegungen, nach denen für Moleküle vom Typus des S_2 ($n'' - n' \approx n'$) nur ein Minimum, nämlich für $n'' \approx n'$ zu erwarten wäre, nicht recht zu verstehen*. Überlagert man die durch die Übergangswahrscheinlichkeiten gegebene Intensitätsverteilung mit der Boltzmannverteilung für n'', so erhält man die Intensitätsverhältnisse im gesamten System der Resonanzserien, wenn man annimmt, daß die Anregung durch gleich starke Quecksilberlinien in gleichen Rotationsniveaus erfolgt. Man kann dann die Intensitäts-

* E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926; B. Rosen, ZS. f. Phys. **48**, 545, 1928.

verteilung für eine beliebige Temperatur aus der oben angeführten Tabelle 6 entnehmen, indem man jede Serie mit einem von der Temperatur abhängigen, aus dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz zu errechnenden Faktor multipliziert. Allerdings hat man damit noch nicht die tatsächlich beobachtbaren Verhältnisse, die noch von der Intensitätsverteilung in der einzelnen Teilbande, also von m, von der Intensität der erregenden Linien sowie von ihrer Lage zur absorbierenden Linie abhängen. In Tabelle 7 ist die Intensitätsverteilung für drei verschiedene Temperaturen gegeben (beobachtet).

Tabelle 7.

n''	n'=0 1 2 3 4 5 6 7	0 1 2 3 4 5 6 7	0 1 2 3 4 5 6 7
0	— 1 1 0 0	— 0 0 0 0	— 0 0 0 0
1	— 3 1 1 0	— 1 0 1 0	— 1 0 0 1
2	— 5 1 1 0	— 4 0 1 1	— 3 0 1 1
3	— 5 2 1 1	— 4 1 1 2	— 3 0 1 2
4	— 1 3 1 1	— 0 2 1 2	— 0 1 0 2
5	— 2 2 0 0	— 2 1 0 1	— 0 0 0 1
6	0 5 0 0 1	1 4 0 0 2	2 3 0 0 2
7	0 4 3 0 1	2 4 3 0 2	3 3 1 0 2
8	0 3 2 0 0	3 3 1 0 0	5 2 0 0 0
9	0 3 0 0 1	3 3 0 0 1	5 2 0 0 1
10	0 5 2 0 0	3 4 1 0 0	5 3 0 0 0
	$T = 400^0$	$T = 600^0$	$T = 800^0$

Die Intensitätsverteilung gleicht der von Rosen für das Fluoreszenzspektrum gefundenen, mit der Besonderheit, daß hier die auf der „Achse" der „Condonparabel" liegenden Übergänge, die das mittlere der drei Maxima darstellen, stärker hervortreten. Auch hier hat die Condonparabel eine sehr wenig ausgeprägte Form, besonders der Übergang von dem Maximum der Serie 3655 zum Maximum der Serie 3131 ($n'' = 2$) ist bemerkenswert steil; aus dem Aussehen der Intensitätsverteilung ist man leicht zu dem Schluß geführt, daß die Condonschen Überlegungen für S_2 nicht zutreffen. Jedenfalls ist nach ihnen die beobachtete Teilung des Schwefelabsorptionsspektrums bei höheren Temperaturen in einen ultravioletten und einen blauvioletten Teil*, die wahrscheinlich denselben Grund haben wird wie das Fehlen der vier anti-Stokesschen Glieder $n'' = 0 - 5$ bei der Serie 3655, ohne weiteres nicht zu verstehen.

Weit schwieriger und deshalb weniger sicher als die Einordnung der R-Serien in das $n'n''$-Schema gestaltet sich die Untersuchung der Feinstruktur der R-Serien. Da das Rotationsquant rein größenordnungsmäßig

* J. J. Graham, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 311, 1911; B. Rosen, ZS. f. Phys. **48**, 545, 1928.

um zwei Zehnerpotenzen kleiner ist als das Schwingungsquant, ist eine größere Empfindlichkeit der Rotationsstruktur gegen Störungen von vornherein plausibel.

Für einen $^1\Sigma - {}^1\Pi$-Übergang hat man folgende Rotationsstruktur der R-Serien zu erwarten:

Erstens: erfolgt die Absorption in einer P- oder R-Linie, so erhält man das normale Resonanzdublett.

Zweitens: erfolgt die Absorption in einer Q-Linie, so erhält man in Reemission eine Serie von Singuletts.

Dies Verhalten der Resonanzlinien tritt an Fig. 7, die einer Arbeit von Hulthén* entnommen ist, besonders klar hervor.

Der $^1\Pi$-Term ist in zwei dicht benachbarte Unterterme F_a und F_b aufgespalten, die durch ● und ○ unterschieden sind. Erlaubt sind dann, wie Hulthén und Mulliken gezeigt haben, nur Übergänge zwischen ●- und ○-Termen untereinander.

Die empirisch gegebene Feinstruktur besteht bei Erregung mit den Quecksilberlinien einer gekühlten Lampe, die infolge ihrer großen Einfachheit zunächst besprochen werden soll, aus:

1. „Quartetts" vier dicht benachbarter Linien, die mit wechselnder Intensität (gegeneinander) in den einzelnen Gliedern der Serie wiederkehren. Der gegenseitige Abstand variiert etwas mit n''. Beobachtet an: 3131 und 3020 (?).

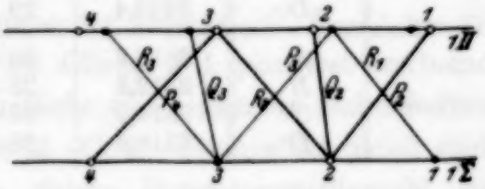


Fig. 7.

2. „Dubletts", die jedoch von zwei etwas schwächeren Linien begleitet zu sein pflegen: 2967; 3126.

3. Echte Dubletts: 3655.

Von der Quartettserie 3131 sind die Glieder -1, $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$ ausgemessen worden. Die Genauigkeit der Messung ist etwa $\pm 1\ \mathrm{cm}^{-1}$, sicher nicht schlechter als $\pm 2\ \mathrm{cm}^{-1}$. Es zeigt sich hierbei, daß einige von den Linien der Quartetts noch einmal in zwei Linien im Abstand von wenigen Zentimetern^{-1} aufgespalten sind. Bezeichnet man die vier Linien mit A, B, C, D, wobei A die kurzwelligste ist, so ist im allgemeinen C die intensivste und B die schwächste; doch kann sich dies Verhältnis so weit ändern, daß sämtliche vier Linien gleich intensiv erscheinen, allerdings auch dann nicht in allen Gliedern der Serie. Ein Versuch, eine Erklärung dieser Erscheinung folgt weiter unten. In der Tabelle 8

* W. Hulthén, ZS. f. Phys. **46**, 349, 1928.

Tabelle 8.

		λ	ν	Δ_1	Δ_2	Δ_3
	A	3060	32 671	30,94 26,68	14,9	42
	B	3061,3	32 656			
−1	*C*	3062,4 3062,8	32 6 45 40	26,65	14,9	16 12
	D	3063,8	32 630			
	A	3199,2	31 249	28,3	14,6	42,6
	B	3200,6	31 235			
+1	*C*	3202,0	31 222	28,3	14,6	13,2
	D	3203,5	31 207			
	A	3272,5	30 549	30	15	43
+2	*B*	3274,1	30 534			
	C	3275,7	30 519	28	13	15
	D	3277,1	30 506			
	A	3349,0	29 851	25,9	13,36	39
+3	*B*	3350,5	29 838			
	C	3351,9	29 824	25,9	12,5	14
	D	3353,9	29 812			
	A	3428,4	29 160	27,4	14,3	42,4
+4	*B*	3430,1	29 145			
	C	3431,6	29 132	28	15,3	13
	D	3433,4	29 117			
	A	3510,7	28 476	28,5	17,0	47,4
+5	*B*	3512,8	28 459			
	C	3514,2	28 447	30,8	19,4	12
	D	3516,6	28 428			

sind Δ_1 die Abstände *A*—*C*, *B*—*D*; Δ_2 die Abstände *A*—*B*, *C*—*D*; Δ_3: *A*—*D*, *B*—*C*. Man sieht, daß keine von den Differenzen Δ den für Resonanzdubletts charakteristischen Gang mit n hat. Wahrscheinlich ist das Wechselwirkungsglied $d\ (m, n)$, das diese Abnahme mit wachsendem n' bewirkt, zu klein und wird deshalb von den Meßfehlern überdeckt. Man kann deshalb nicht nach dem Verfahren von Kemble und Witmer* die geeignete Rotationsquantenzahl durch Berechnung aus den Dublettabständen ermitteln, da hierzu die Kenntnis von d erforderlich ist. Das einfachste und sicherste Mittel, den Linien des Quartetts Rotationsquantenzahlen zuzuordnen, wäre, die zugehörigen Teilbanden mit großer Auflösung zu photographieren. Da dies aus technischen Gründen nicht möglich war, mußte die Rotationsquantenzahl und damit die Zuordnung der einzelnen Linien des Quartetts zueinander auf indirektem Wege erschlossen werden. Durch Vergleich mit den — nicht aufgelösten —

* E. Kemble und E. Witmer, Phys. Rev. **28**, 527, 1926.

Fluoreszenzbanden konnte festgestellt werden, daß die Bandenkante, z. B. für die Teilbande 31250, in welche das Glied + 1 der Serie 3131 fällt, unmittelbar neben der Linie *A* liegt. Aus den Tevesschen Messungen weiß man, daß die Nullinie im Abstand von etwa 20 cm^{-1} von den Kanten nach langen Wellen hin liegt, also wahrscheinlich zwischen die Linien *B* und *C* fällt. Dann wären die *A* und *B* zum *R*-Zweig gehörig, während *C* und *D* in den *P*- oder *Q*-Zweig fallen. Die Zuordnung kann man nun so vornehmen, daß *A* und *D* einerseits, *B* und *C* andererseits je ein Rotationsdublett liefern, wobei *C* eventuell mit einer *Q*-Linie zusammenfällt. Zu dieser Annahme paßt der Abstand *A*—*D* = 43 cm^{-1} sehr gut, entsprechend der Quantenzahl $m = 5$; der Abstand *B*—*C* sollte 16 cm^{-1} betragen, ist aber nur 14 cm. Die Differenz — 2 cm^{-1} kann man, trotzdem sie an der Grenze der Meßgenauigkeit liegt, nicht durch Meßfehler erklären, da die Abweichung stets nach derselben Seite hin erfolgt. Eher ist möglich, daß statt des Abstandes der *R*- und *P*-Linie der Abstand der *R*—*Q*-Linie, die in der Nähe der *P*-Linie liegt, gemessen worden ist. Dafür spricht, daß in dem Glied — 1, in dem beide Komponenten der Linie *C* gemessen wurden, tatsächlich der richtige Abstand 16 herauskommt, und daß die *Q*-Linien die *P*-Linien bei weitem an Intensität übertreffen. Jedenfalls sieht man, daß eine Zuordnung der Linie *A*—*C*, *B*—*D*, wie sie auf Grund der Intensitätsverteilung im Gliede + 1 plausibel erscheint, keinesfalls möglich ist, solange man sämtliche vier Linien ein und derselben Teilbande zuordnet. Da die Abstände *A*—*C*, *B*—*D* ungefähr gleich sind, wäre außerdem beiden Dubletts die gleiche Rotationsquantenzahl zuzuordnen, so daß die Möglichkeit entfällt, das eine der Dubletts einer anderen Teilbande desselben Systems zuzuordnen. Man müßte vielmehr eine Aufspaltung des Elektronenterms, wie z. B. bei den von Gilles* beobachteten Banden, annehmen, die zwei um etwa 15 cm^{-1} verschobene Bandensysteme liefert. Etwas Derartiges ist aber weder von Henri und Teves, noch von Rosen oder den anderen Autoren, die das S_2-Spektrum untersucht haben, gefunden worden.

Die erregende Linie kann am einfachsten dadurch ermittelt werden, daß man die Kurve $\nu = \nu(n'')$ für $n'' = 2$, am besten graphisch, interpoliert. Man erhält für die vier Linien (Glied „Null"):

$$A_0 = 31960,$$
$$B_0 = 31944,$$
$$C_0 = 31928,$$
$$D_0 = 31918.$$

* J. Gilles, l. c.

Aus Fig. 8 ersieht man, daß die Erregung aller Wahrscheinlichkeit nach so erfolgt, daß C von Hg 3131,5, D von Hg 3131,9 überdeckt wird. Es hätte dann C 3,5 cm^{-1}, D 2,2 cm^{-1} Abstand von der Linienmitte der erregenden Linie. Man kennt zwar nicht die Linienbreiten des Hg-Dubletts 3131 bei den Drucken und Temperaturen eines elektrischen Bogens, doch dürften dieselben größenordnungsmäßig mit den eben angegebenen Werten für die Abstände von C und D übereinstimmen. Man weiß z. B. aus den Untersuchungen am Resonanzspektrum des J_2, daß die dort meist verwendete Hg-Linie 5461 eine Breite von 3 bis 4 cm haben muß* (innerhalb deren ihre Intensität noch groß genug sein muß, R-Serien anzuregen). Da außerdem selbst bei gekühltem Bogen noch ziemlich starke Selbstumkehr vorhanden ist — es war nicht möglich, mit der Lampe stufenweise Fluoreszenzanregung von Hg-Dampf zu erhalten —, hätte man ein

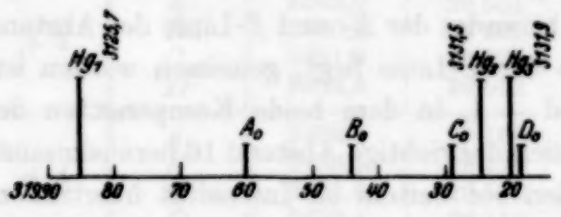


Fig. 8.

Fig. 9.

außerordentlich kompliziertes Bild der beiden erregenden Linien, etwa mit vier Maxima, wahrscheinlich aber noch wesentlich komplizierter**.

Nach der oben angegebenen Zuordnung war A—D ein Dublett, das durch eine Emission aus $m' = 5$ entstand, B—C ein solches mit $m' = 2$. Da die Absorption in beiden Fällen vom P-Zweig ausgeht, wären die absorbierenden Linien P_6 bzw. P_3 die reemittierten $R_4 P_6$ und $R_1 P_3$, entsprechend Fig. 9.

Es ist bemerkenswert, daß zwischen P_3 und P_6 keine Absorption stattfindet. Es sind zwar die Linien P_4 und P_5 in den von Teves ausgemessenen Teilbanden nicht bzw. nur schwach vorhanden, doch sind in diesem Intervall 5 Q-Linien, deren Intensität doppelt so groß sein sollte wie die des P- oder des R-Zweiges. Man muß, um das Fehlen der Absorption zwischen P_3 und P_6 zu verstehen, schon annehmen, daß die Kurvenform des erregenden Linienpaares eine überaus komplizierte Gestalt hat.

---

* F. W. Loomis, Phys. Rev. **29**, 651, 1927.
** T. Royds, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 360, 1925.

Nach Mulliken ist die Intensität für R—P—Q-Übergänge gegeben durch*:

$$\text{für } {}^1\Sigma - {}^1\Pi\text{: } R(j) = \frac{j-1}{2}\cdot B;\quad P(j) = \frac{j+2}{2}\cdot B;\ Q(j) = \left(j+\frac{1}{2}\right)\cdot B,$$

$$\text{für } {}^1\Pi - {}^1\Sigma\text{: } R(j) = \frac{1}{2}(j+1)\cdot B;\ P(j) = \frac{j}{2}\cdot B;\quad Q(j) = \left(j+\frac{1}{2}\right)\cdot B,$$

wobei j die Rotationsquantenzahl ($= i, i+1, \ldots$) ist, B der Boltzmannfaktor $= e^{-j\frac{(j+1)}{kT}}$ für die Rotation des Moleküls. Für das S_2-Molekül liegt nun in Absorption ${}^1\Sigma - {}^1\Pi$, in Reemission ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ vor. Man sieht hieraus, daß die Intensität eines Resonanzdubletts, die von der Zahl der im angeregten Niveau befindlichen Moleküle abhängt, bei Absorption in der P-Linie $= (j+2)/2 \cdot B(j)$, bei Absorption in der R-Linie $\approx (j-3)/2 \cdot B(j-2)$, also im allgemeinen verschieden ist. Das Verhältnis $R(j)/P(j)$ ist in beiden Fällen $= (j+1)/j$, d. h. die R-Linie ist stets etwas stärker als die P-Linie; das maximale Intensitätsverhältnis $^3/_2$. Diese Gesetzmäßigkeit scheint allerdings im S_2 nicht immer erfüllt zu sein, allenfalls für das A—D-Dublett von 3131 sowie für die Dublette von 3655.

Die beiden Dublette AD, BC der von 3131 angeregten R-Serie ändern ihr gegenseitiges Intensitätsverhältnis sehr stark mit der Änderung der Linienbreite der erregenden Linie. Ist die Linie schmal, so hat man eine Intensitätsverteilung, die im großen und ganzen der Mullikenschen Intensitätsregel gehorcht; $B:C$ haben jedoch das Intensitätsverhältnis 1 : 1. Das Überwiegen der Intensität von C kann man zwanglos durch Mitanregung der P_3 im Abstand von der höchstens 2 cm^{-1} benachbarten intensiven Linie Q_7 erklären, was auch dadurch bestätigt wird, daß bei geringer Erhöhung der Belastung der Lampe oder Verschlechterung der Kühlung die Intensität von C noch weiterhin relativ sehr stark anwächst; es werden wahrscheinlich noch weitere Q-Linien, die ja nach Mullikens Regel die doppelte Intensität haben sollen, angeregt. Bei weiterer Erhöhung der Belastung der Lampe wächst auch die Intensität von A und D, wobei die ganze Liniengruppe ihre scharf ausgeprägte „Quartettstruktur" einbüßt, um schließlich bei Erregung mit einer normalen luftgekühlten Lampe in eine äußerst komplizierte Liniengruppe mit dominierender Intensität von C überzugehen. Es sind hierbei auf manchen Aufnahmen vollständige Ausschnitte aus den betreffenden Teilbanden vorhanden, von denen jedoch nur die Glieder mit großen m aufgelöst sind. Die ganze Erscheinung ist

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 391, 1927.

ein vollständiges Analogon zu den in J_2 mit 5461 Hg angeregten R-Serien*. Den Übergang vom „Quartett" zur komplizierten Liniengruppe kann man am besten am ersten positiven Glied der Serie 3131 verfolgen. Ein sehr gutes Bild von der Kompliziertheit der mit einer heißen Lampe angeregten Liniengruppen geben die von Swings** veröffentlichten Photometerkurven***.

Die von 2967 erregte Serie $n = 4$ stellt auf den ersten Blick eine Folge von Dubletts dar mit dem Abstand von etwa 14 cm^{-1}; bei näherer Betrachtung sieht man, daß diese Linien in der zugehörigen Absorptionsbande im Gebiet so hoher Rotationsquantenzahlen liegen, daß sie unmöglich zusammengehören können. Sie bilden vielmehr gemeinsam mit zwei schwachen kurzwelligeren Linien ein Dublettpaar, was man besonders gut an dem dritten positiven Glied der Serie sehen kann.

Diese Liniengruppe fällt in die Teilbande 31629 cm^{-1} ($n' = 4$, $n'' = 3$). Die kurzwelligste Linie der Gruppe hat die Wellenzahl 31626, die langwelligste 31566. Dazwischen liegen 31609 und 31572; die Größe der Abstände $31626 - 31566 = 60$ und $31609 - 31572 = 37$ sprechen dafür, daß man hier wieder zwei Resonanzdubletts hat; die den Rotationsquantenzahlen $\Delta_2 = 37$ entspricht $m' = 5$; $\Delta_2 = 60$ entspricht $m' = 7$. Die Übereinstimmung mit den berechneten Werten (36 und 59) ist eine befriedigende. Die Dubletts bestehen aus den Linien $R_3 P_5$ und $R_6 P_8$. Dazwischen ist wieder keine Linie angeregt. Folgende Tabelle gibt die Werte für die beiden starken P-Linien in den Gliedern $+1$, $+2$, $+3$, $+5$, $+6$, $+8$.

+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	+ 6	+ 8
32 993	32 275	31 572	30 175	29 482	28 121
32 981	32 269	31 557	30 159	29 467	28 106

Die Ermittlung der erregenden Linie kann auf dieselbe Weise geschehen wie für die Quartettserie von 3131. Es ergibt sich: die erregende Linie Hg 2967,2 = 3369,0 liegt zwischen den Linien P_5 und P_8: $P_5 = 33700$; $P_8 = 33685$; die Abstände von der Linienmitte der erregenden Linie

* R. W. Wood, Physical Optics.

** P. Swings, ZS. f. Phys. **61**, 681, 1930.

*** Es mag erwähnt sein, daß man bei Verwendung sehr stark verbreiterter, selbstumgekehrter Linien, wie sie z. B. eine überlastete Hanaulampe oder besser ein Jaenickebrenner liefert, keine Erregung von Resonanzserien erhält, trotzdem die Hg-Linien auf den Aufnahmen bei der zur Verfügung stehenden Dispersion keine Veränderung aufwiesen. Das Glied (+ 1) der Serie 3131 ist andeutungsweise bei Aufnahmen mit 18 Stunden Exposition zu sehen.

betragen 10 bzw. 5 cm. Die großen Abstände der Absorptionslinie von der Linienmitte machen die Zuordnung unsicher. Man könnte natürlich daran denken, die Anregung einer anderen Hg-Linie zuzuschreiben, wofür wiederum nur eine von den drei Linien: 3021,5; 3923,5; 3027,6 in Frage kommt. Die Wellenzahlen dieser Linien sowie der benachbarten Liniengruppe + 1 seien hier zusammengestellt:

Hg	+ 1
33 087	—
33 065	—
—	33 040
33 020	33 020
—	32 993
—	32 981

Man sieht die Übereinstimmung von R_3 mit 3027,6 und kann also das Dublett R_3P_5 auch dieser Quecksilberlinie zuschreiben. Allerdings ist die Intensität von 3027,6 wesentlich kleiner als die von 2967,3, nämlich nur $^5/_{16}$. Die Dublettserie R_6P_8, die den kleineren Abstand von der Linienmitte von 2967,3 hat, würde aber nach wie vor zu dieser Linie gehören. Bemerkenswert in dieser Serie ist die Intensitätsverteilung auf die Dublettkomponenten. Bei den Rotationsquantenzahlen $m' = 4$ und $m' = 7$ hätte man zu erwarten: $(R/P)_4 = \frac{5}{4}$; $(R/P)_7 = \frac{8}{7}$, in Wirklichkeit erhält man: $(R/P)_4 = \frac{1}{2}$, $(R/P)_7 = \frac{1}{4}$. Diese Intensitäten können ein starkes Argument gegen die oben gegebene Zuordnung sein, wenn man nicht annimmt, daß gleichzeitig mit der P-Linie auch die benachbarte Q-Linie angeregt wird, die mit wachsender Laufzahl immer dichter an die P-Linie heranrückt und schon für Q_{15} praktisch mit P_8 zusammenfällt. Da der Q-Zweig nach Mulliken die doppelte Intensität haben sollte wie der P- oder der R-Zweig, wäre damit das oben angegebene beobachtete Intensitätsverhältnis verständlich gemacht.

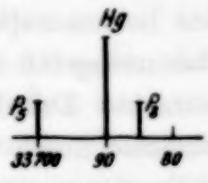


Fig. 10.

Die von der Liniengruppe Hg 3650, 3655 angeregte S-Resonanzserie besteht aus regulären Dubletts mit einem mittleren Abstand von 34 cm^{-1}, so daß man sie einem Übergang von $m' = 4$ nach $m'' = 3$ und 5 zuschreiben kann. Swings gibt für diese Serie in guter Übereinstimmung $\Delta_2 = 35$ cm^{-1} an, so daß diese Zuordnung wohl gesichert ist. Die Bestimmung der erregenden Linie liefert, wie ebenfalls Swings konstatiert, kein ganz eindeutiges Resultat, man hat nämlich:

Hg 3650 : 27389, S_2; R_3: 27396,
3655 : 27352, P_5: 27362.

R_3 hat von Hg 3650 den Abstand 7 cm^{-1}; P_5 hat von Hg 3655 den Abstand 10 cm^{-1}. Das Intensitätsverhältnis Hg 3650 zu Hg 3655 wird zu 16 : 12 angegeben, so daß etwas mehr dafür spricht, daß die Absorption in R_3 erfolgt.

Es mag noch erwähnt werden, daß in jüngster Zeit Swings* auch die Serien der Linien 3131, 2967 mit großer Auflösung untersucht hat. Da die von Swings verwendete Quecksilberlampe jedoch anscheinend nicht genügend gekühlt war, erhielt er sehr unübersichtliche Liniengruppen und muß sich daher begnügen, zu zeigen, daß in den einzelnen Liniengruppen Linienpaare in den richtigen auf Grund der Tevesschen Angaben bestimmbaren Dublettabständen vorkommen.

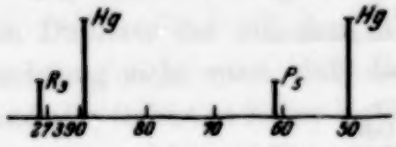


Fig. 11.

In derselben Arbeit gibt Swings an, daß die meisten Liniengruppen des Resonanzspektrums ihre Struktur bei Variation des Dampfdrucks im Resonanzgefäß ändern. Einen ähnlichen Einfluß der Temperatur findet er nicht. Dabei schließt er die Möglichkeit einer Änderung der Gruppenstruktur durch Reabsorption aus, indem er dahingehende Versuche anstellt, die negativ ausfallen. In der Tat müßte ein solcher Einfluß auf sämtliche Linien einer Gruppe gleichmäßig wirken, wie man es auch an den anti-Stokesschen Gliedern der R-Serien tatsächlich beobachtet. Nach Swings soll der Einfluß des Druckes derart sein, daß die Intensitätsverhältnisse in einer Teilbande geändert, daß z. B. der P-Zweig weniger stark beeinflußt wird als der R-Zweig. Diese Erscheinung wäre theoretisch nicht zu verstehen. Auf Grund meiner eigenen Beobachtungen läßt sich hierzu folgendes sagen:

1. Bei Anregung mit schmalen Hg-Linien ist keine Änderung der Gruppenstruktur bei konstanter Temperatur und veränderlichem Druck (der Druck wurde zwischen 0,5 und 6 mm variiert) festzustellen.

2. Erregt man mit einer nicht gekühlten Lampe, so ändert sich zwar die Struktur der Gruppen, in denen Linien verschiedener R-Serien sich überlagern, mit der Temperatur, wie nicht anders zu erwarten; eine Abhängigkeit vom Druck konnte jedoch wenigstens bei der vorhandenen Auflösung, nicht festgestellt werden.

Weiter oben ist gezeigt worden, wie eine ganz ähnliche, allerdings vom Druck unabhängige Erscheinung — die Zunahme der Intensität der

* W. Swings, l. c.

P-Linie gegenüber der *R*-Linie desselben Dubletts — auf die Änderung der Linienbreite der erregenden Linie (oder überhaupt ihrer Kurvenform) zurückgeführt werden kann. Wie weit ein solcher Einfluß bei den Swingsschen Messungen mitgespielt haben kann, läßt sich nicht sagen, jedenfalls ist er nicht ohne weiteres abzulehnen, da Swings seine erregende Hg-Lampe in den Temperaturofen eingebaut hatte.

Der Einfluß eines Zusatzes von Fremdgasen auf die Resonanzserie zweiatomiger Moleküle ist — unter sauberen Versuchsbedingungen — nur für J_2 und Te_2 untersucht worden*. Auf Grund dieser Untersuchungen kann man rein phänomenologisch zwei Arten der Einwirkung von Stößen zweiter Art auf die angeregten Moleküle feststellen:

1. Das Molekül wird durch den Stoß in einen anderen Kernschwingungs- und Rotationszustand des angeregten Elektronenterms versetzt, von wo es unter Strahlung in den Grundzustand zurückkehrt.

2. Das Molekül wird durch den Stoß in den Grundzustand zurückbefördert, die frei werdende Energie wird nicht abgestrahlt.

Im Falle 1 hat man Überführung der *R*-Serien in das — mehr oder weniger — vollständige Bandensystem zu erwarten; im Falle 2 nur eine Abnahme der Intensität der Serien bis zur völligen Auslöschung. Praktisch kommen immer Kombinationen von 1 und 2 vor mit Überwiegen von 1, wie bei J_2 ($^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang) bei Zusatz von He_2, oder von 2, wie z. B. bei Te_2, wobei allerdings gerade in diesem Falle ein Einfluß nach 1 nicht bemerkt wurde. Es kann hierbei wohl angenommen werden, daß man dieselben Effekte auch durch Erhöhung des Eigendampfdruckes des betreffenden Gases erzielen kann; für J_2 (sichtbare *R*-Serien) ist das tatsächlich bestätigt worden.

Auf die merkwürdige Tatsache, daß der Einfluß nach Fall 1, der nach den Überlegungen von Lentz und Franck überaus plausibel erschien, nur bei J_2 vorgefunden wurde, ist schon des öfteren hingewiesen worden. Es erschien deshalb von einigem Interesse, auch die Resonanzserien des S_2 und Se_2 daraufhin zu untersuchen. Dabei hat sich nun gezeigt, daß bei einem Zusatz von He—Ne oder N_2 eine Reihe von *R*-Serien des S in das Bandenspektrum übergeführt wurden. Bereits bei 10 mm N_2-Zusatz erscheinen um die Liniengruppen der *R*-Serien die übrigen Banden. Bei 30 mm N_2 ist die Überführung eine vollständige, die stärksten *R*-Serien heben sich kaum noch von den Banden ab. Verwendet man als Zusatz Gas He—Ne, so erhält man bei 80 mm dieselbe Wirkung. Die Auslöschung

* J_2: W. Wood und W. Loomis; Te_2: B. Rosen, ZS. f. Phys. **48**, 545, 1927.

scheint dabei in derselben Größenordnung zu liegen wie bei J_2, die zur Überführung erforderlichen Fremdgasdrucke sind etwas größer als bei J_2.

Der Einfluß der Erhöhung des eigenen Dampfdruckes konnte bei S_2 nicht untersucht werden, da sich bei höheren Dampfdrucken sofort S_6S_8-Moleküle bilden, die in dem ganzen Gebiet kontinuierlich absorbieren. Es mag noch erwähnt werden, daß bei Annahme einer Leuchtdauer von 10^{-8} sec sich Molekülradien ergeben, die um 1 bis 2 Zehnerpotenzen größer sind als die aus den Trägheitsmomenten für S_2 berechneten.

Bei Temperaturen um 500°, bei denen *R*-Serien vom dritten, vierten, fünften, sechsten oberen Kernschwingungsniveau ausgehen, erhält man außer den Banden die Übergänge von $n' = 3, 4, 5, 6$; in sämtlichen unteren Niveaus entsprechen auch noch die intensivsten Banden der von $n' = 2$ und $n' = 1$ ausgehenden Züge. Es kommen also Änderungen der oberen Kernschwingungszahl bei Zusammenstößen zwischen angeregten Molekülen des S und Fremdgasmolekülen vor. Ob dabei die Auswahlregeln für die nicht mit einem Elektronenübergang verbundene Kernschwingungsänderung, d. h. $\Delta n = \pm 1$, streng gelten, läßt sich nicht eindeutig feststellen. Wenn $\Delta n = \pm 1$ richtig ist, dann können Moleküle nach $n' = 2$ nur aus $n' = 3$ und nach $n' = 1$ nur aus $n' = 2$ gelangen. Das würde zur Folge haben, daß die Teilbanden $n' = 1$ weniger intensiv wären als die von $n' = 2$ ausgehenden, ohne Rücksicht auf ihr „natürliches" Intensitätsverhältnis im Bandensystem, etwa bei Anregung mit weißem Licht. In der Tat ist die Intensität der Teilbande 30815, die zu $n' = 2$ gehört, sicher etwas größer als die von 29673 ($n' = 1$), obgleich beide Teilbanden nach den Angaben von Rosen gleiche Intensität haben sollten. Dabei ist die Intensität dieser beiden Teilbanden, die im Fluoreszenzspektrum (bei der betreffenden Temperatur) zu den intensivsten des ganzen Bandensystems zählen, wesentlich zu gering, im Verhältnis zu den übrigen Teilbanden des durch Zusammenstöße aus Resonanzserien erhaltenen Systems.

Ob bei Übergängen innerhalb der Rotationsniveaus die durch Stöße zweiter Art bewirkt werden, ebenfalls die Auswahlregeln erhalten bleiben, kann bei der verwendeten Auflösung nicht entschieden werden, doch scheint das normale Aussehen der Banden, die keine Linien der Resonanzserien enthalten, dagegen zu sprechen; bei Gültigkeit der Auswahlregeln müßten die Rotationslinien nach der Gegend hin, in der die Resonanzlinien liegen, an Intensität zunehmen. Ebenfalls konnte nicht festgestellt werden — auch hier genügte die vorhandene Auflösung nicht —, ob, ähnlich wie Wood und Loomis* bei J_2 konstatiert haben, ein Ausfallen

* W. Wood und W. Loomis, l. c.

jeder zweiten Rotationslinie in den durch Stoß erzeugten Banden stattfindet.

Ein von den Serien $n' = 3, 4, 5, 6$ gänzlich abweichendes Verhalten zeigt die von 3650 ($n'' = 8$ nach $n' = 2$) angeregte Serie. Während sämtliche anderen Serien bei 30 mm N_2 oder 80 mm He fast gänzlich in Banden überführt werden, ist bei der Serie 3650 außer einem schwachen Saum an der kurzwelligen Komponente keine Veränderung festzustellen; auch ihre Intensität nimmt nicht wesentlich ab. Dies ist um so verwunderlicher, als die Übergänge von demselben oberen Niveau $n' = 2$, wie z. B. $n' = 2$ nach $n'' = 3$ (die oben erwähnte Bande 30815), also nach den niedrigeren unteren Niveaus, bei der Überführung aus den anderen Serien durch Stoß als vollständig ausgebildete Teilbanden vorkommen. Allerdings kommen diese Übergänge, die zugleich die fehlenden anti-Stokesschen Glieder der Serie 3650 sind, als solche nicht vor (siehe oben), die gesamte R-Serie 3650 fällt vielmehr in den von dem ultravioletten Teil des S_2-Bandenspektrums durch ein tiefes Intensitätsminimum abgetrennten blauvioletten Teil. Ob der Saum der R-Linie, der wesentlich schwächer, auch bei der P-Linie zu sehen ist und beide Male nach außen geht, Feinstruktur hat, konnte mit der vorhandenen Auflösung nicht festgestellt werden.

Eine Deutung dieses Verhaltens kann auf Grund des vorliegenden Materials nicht gegeben werden. Es lag nahe, diese R-Serie einem unbekannten Elektronensprung von demselben Grundzustand $^1\Sigma$ aus zuzuschreiben, doch konnten trotz langer Exposition bei den in Frage kommenden Temperaturen keine neuen Banden gefunden werden, die bei der außerordentlichen Intensität, mit der diese Serie auftritt, nicht allzu schwach hätten sein müssen. Man könnte auch daran denken, die Serie 3650 Å als Parallelerscheinung zu der von Rasetti* bei O_2 gefundenen Dublettserie anzusprechen, doch scheint dagegen die unzweifelhafte, wenn auch geringe Intensitätsabnahme bei Erhöhung des Fremdgasdruckes sowie die Saumbildung zu sprechen.

Anschließend an S_2 wurde auch Se_2 in derselben Weise untersucht, da nach dem Ergebnis von S_2 vermutet wurde, daß Se_2 eine Übergangsstufe zu dem nur Auslöschung zeigenden Te_2 darstellen würde. Es ergab sich jedoch auch bei Se im wesentlichen nur eine Auslöschung. Sollte trotzdem daneben noch eine Überführung vorkommen, so könnte diese nur sehr schwach sein, da selbst bei 72 Stunden Expositionsdauer bei einem Zusatz von 120 mm He keine sicheren Anzeichen für sie gefunden

* W. Rasetti, Proc. Nat. Acad. **15**, 515, 1929.

wurden. Allerdings ist auf sämtlichen Aufnahmen, die mit Fremdgaszusatz gemacht wurden, ein kontinuierlicher Untergrund von 3700 Å nach dem Sichtbaren hin zu sehen, der auf gleich lange, bei derselben Temperatur exponierten Platten ohne Fremdgaszusatz völlig fehlt und daher nicht etwa auf Temperaturstrahlung des Ofens oder auf den kontinuierlichen Untergrund der erregenden Hg-Lampe, die in allen Fällen dieselbe und gleich stark belastet war, zurückgeführt werden kann. Dieses Kontinuum erscheint sowohl bei Zusatz von He wie von N_2, die sich in ihrer Wirkung ähnlich wie bei S_2 verhalten, vielleicht noch etwas mehr zugunsten von N_2, ungefähr 120 mm He äquivalent 30 mm N_2. Angedeutet ist außerdem bei Se_2 eine ungleich starke Beeinflussung der einzelnen Resonanzserien, doch läßt sich hierüber vorläufig noch nichts Positives sagen.

Es ist nach dem heutigen Stand der Erfahrungen noch nicht möglich, zu sagen, warum sich gerade J_2 und S_2 überführen lassen, Se_2 und Te_2 hingegen nicht. Das Gemeinsame an J_2 und S_2 scheint nur das zu sein, daß bei beiden die angeregten Terme, welche die Überführung zulassen, Singuletterme sind*. Leider sind die Terme für Se_2 und Te_2 nicht bekannt, doch existieren verschiedene Angaben über komplizierte Struktur des Te_2-Bandenspektrums, die einen Tripletterm vermuten lassen.

* Nach den neuesten Untersuchungen von Mulliken ist der angeregte Term des J_2 für die sichtbaren Banden $3\,\Pi$, obige Vermutung wird also ihrer Grundlage beraubt. Trotzdem ist ein Einfluß des angeregten Elektronenterms auf die „Überführbarkeit" wahrscheinlich: Nach unveröffentlichten Untersuchungen von Wychodil lassen sich die von Hg 2537 bei hohen Temperaturen angeregten Resonanzserien nicht in das zugehörige Bandensystem überführen, das nach Pringsheim und Rosen einen anderen oberen Term hat, als die $^1\Sigma - {}^3\Pi$-Banden im Sichtbaren. Es sind demnach Stöße zweiter Art mit Überführung in benachbarte Kernschwingungs- und Rotationszustände selbst für ein bestimmtes Molekül nur für gewisse obere Terme möglich. Näheres über die Art dieser auszusagen, erlaubt das bis heute (Juli 1930) vorliegende Material nicht. Das bisher veröffentlichte sei hier zusammengestellt:

Molekül	Elektronenterme	Art der Beeinflussung durch Fremdgas
J_2	$(^1\Sigma)'' \rightarrow (^3\Pi)'$ Wychodil-Oldenberg Banden	Überführung möglich
		Keine Überführung
S_2	$(^1\Sigma)'' - (^1\Pi)'$	Überführung möglich
Se_2	$(^3\Sigma)'' - (^3\Sigma)'$	Keine Überführung (Elektronenübergang nach Nevin, Nature, Juli 1930)
Te_2	?	Keine Überführung

Zusatz bei der Korrektur: Diese Arbeit wurde vor dem Erscheinen der Mullikenschen Reports abgeschlossen.

Zusammenfassung.

1. Aus den Tevesschen Angaben wird der Elektronenübergang für die von Rosen klassifizierten Banden ermittelt. Es ist: $^1\Sigma_0 - {}^1\Pi_1$.

2. Ein Teil der von Gilles gefundenen S_2-Banden wird in ein Kantenschema eingeordnet; die neuen Banden werden als Übergänge von demselben Grundzustand $^1\Sigma$ aus gedeutet.

3. Fünf Resonanzserien des S_2 (Hg 2967, 3020, 3126, 3131, 3655) werden in das Kantenschema eingeordnet. Es wird gezeigt, daß für die ersten vier die Zahl der anti-Stokesschen Glieder mit der Zuordnung übereinstimmt, für 3655 dagegen nicht.

4. Es zeigt sich, daß die Intensitätsverteilung, wie sie durch die Resonanzserien gegeben ist, etwas von der nach den Condonschen Überlegungen zu erwartenden abweicht.

5. Für die Serien 3131 und 2967 wird die Einordnung der Linien in die Teilbanden gegeben, die Intensitätsverteilung wird diskutiert, sowie der Übergang des mit schmalen Hg-Linien angeregten *R*-Spektrums in das Spektrum des heißen Quecksilberbogens gegeben.

6. Das Verhalten der Resonanzserien des S_2 und Se_2 wird untersucht bei Zusatz von Fremdgas (N_2, He). Es wird gefunden, daß die von 2967, 3020, 3126, 3131 Hg angeregten Serien des S_2 sich in das Bandensystem überführen lassen; die Serie 3655 hat auch hier eine besondere Stellung, indem sie sich nicht überführen läßt. Bei Se_2 wird nur eine Auslöschung konstatiert.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. P. Pringsheim, dem ich für sein förderndes Interesse herzlich danke.

Bemerkung zu der Arbeit von W. Busse: Ausdehnung und Intensität von Debye-Linien oder Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparat-Dimensionen *.

Von **M. A. Bredig** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. September 1930.)

Auf S. 243 der obigen Arbeit wird zu zeigen versucht, daß ein strichförmiger Fokus einer Röntgenröhre, vor allem bei spaltförmiger Ausblendung, „in allen Fällen" eine bessere Ausnutzung der strahlenden Energie als ein Rundfokus gestattet. Dies ist jedoch ein Irrtum. Verfasser behandelt an Hand der Fig. 9 nämlich nur den Fall, daß der Blendenspalt der Kamera senkrecht zur Anodenfläche angeordnet ist! Stellt man hingegen, wie dies sinngemäß und üblich ist, die Kamera bei einer Rundfokusröhre so auf, daß der Blendenspalt der Anodenfläche *parallel* liegt, so gelingt es ohne weiteres auch beim Rundfokus, eine Lichtausbeute zu erzielen, welche kaum geringer ist als beim Strichfokus mit Ausblendung *senkrecht* zur Anodenfläche. Dies soll die nebenstehende Figur zeigen, welche die Projektionen der Blende B auf die Anodenfläche (a, b, c) enthält. (Blende 3×1 mm²; Flächeninhalt von Strich- und Rundfokus sind als gleich, etwa 16 mm², angenommen). Die Figur enthält außerdem auch die (vielleicht anschaulicheren) Projektionen des Brennflecks auf die Blendenebene (a', b', c'). Schraffiert sind auch hier die ungenutzten, ausgeblendeten Teile des Brennflecks. Aufnahmen bestätigen diesen Sachverhalt.

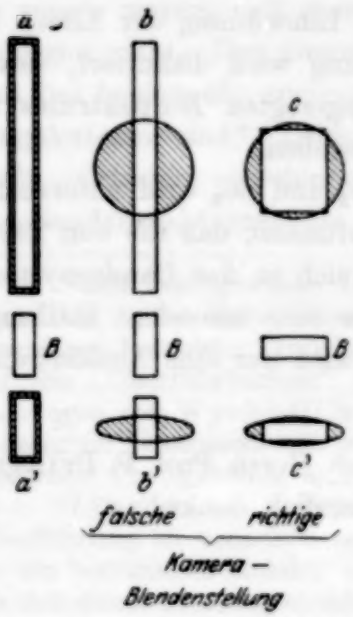


Fig. 1.

Charlottenburg, Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A. G. (Vorstand Prof. Dr. H. H. Franck).

* ZS. f. Phys. **63**, 227, 1930.

Zur Verschiebung der Wasserstoffterme in hohen elektrischen Feldern.

Von **C. Lanczos** in Frankfurt a. M.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1930.)

Die Methode der direkten asymptotischen Behandlung der Wellenfunktion zur Untersuchung des Starkeffekts in hohen Feldern wird in verbesserter Form auch zur asymptotischen Bestimmung der Eigenwerte geeignet. An Stelle der Reihenentwicklung der Störungsrechnung, die sich für so hohe Felder schon als divergent erweist, tritt eine geschlossene Formel, die auf die elliptischen Normalintegrale führt und numerisch ausgewertet werden kann. Ein Vergleich mit der Reihenentwicklungsmethode zeigt, daß die gute Brauchbarkeit der dreigliedrigen Formel für die Termverschiebung (Starkeffekt erster bis dritter Ordnung) selbst noch in sehr hohen Feldern wahrscheinlich nicht innerlich begründet ist, sondern auf einem zufälligen gegenseitigen Kompensieren der gemachten Vernachlässigungen beruht.

Die experimentelle und theoretische Erforschung des Starkeffekts am Wasserstoff unter Benutzung sehr hoher äußerer Felder ist mit besonderem Interesse verbunden. Bei der einfachen Konfiguration des Wasserstoffatoms ist das Programm der Wellenmechanik am vollständigsten bis ins Einzelne durchführbar, theoretische und experimentelle Ergebnisse sind hier am weitgehendsten miteinander vergleichbar. Die Benutzung hoher Felder, wie sie v. Traubenberg und seine Mitarbeiter in einer Reihe von Versuchen zur Anwendung brachten, hatte vor allem den Zweck, in der Aufspaltung über den linearen Starkeffekt hinauszukommen, da die alte Quantentheorie und die Wellenmechanik schon in der zweiten Näherung zu verschiedenen Resultaten kamen. Die Versuche brachten eine volle Bestätigung der wellenmechanischen Formel*. Als in der Folge noch höhere Felder erreicht wurden, konnte auch noch die dritte Näherung ausgezeichnet verifiziert werden**. Erst bei den höchsten Feldern zeigte sich eine kleine systematische Abweichung, in der die Verfasser den Einfluß des Gliedes vierter Ordnung vermuten. Gleichzeitig traten in diesen hohen Feldern überraschende, neue Einzelheiten in den Intensitätsverhältnissen zutage, insbesondere das Aufhören der höheren Glieder der Balmerserie in großen Feldern***. Verfasser hatte das Problem mit Rücksicht auf das

* H. Rausch v. Traubenberg u. R. Gebauer, ZS. f. Phys. **54**, 307, 1929; **56**, 254, 1929; M. Kiuti, ebenda **57**, 658, 1929.

** R. Gebauer u. H. Rausch v. Traubenberg, ebenda **62**, 289, 1930.

*** H. Rausch v. Traubenberg, R. Gebauer u. G. Lewin, Die Naturwissensch. **18**, 417, 1930.

damit verbundene prinzipielle Interesse von theoretischer Seite in Angriff genommen* und gezeigt, daß schon in schwachen Feldern Verhältnisse vorliegen, die die Benutzung der üblichen Störungsrechnung in Frage stellen. Die Spektralterme erhalten im elektrischen Felde eine endliche, in niedrigen Feldern freilich noch sehr geringe Breite. In hohen Feldern aber tritt eine starke Verbreiterung und Verflachung der Terme ein, was eine entsprechende Verbreiterung und Abschwächung der zu diesen Termen gehörenden Linien zur Folge hat.

In der erwähnten Arbeit ist an Stelle der Störungsrechnung eine direkte asymptotische Behandlung der Schrödingerschen Differentialgleichung gesetzt worden. Das benutzte Approximationsverfahren wird jedoch in hohen Feldern sehr ungünstig und einer Verbesserung bedürftig. Inzwischen ist es mir gelungen, die Methode so zu vervollkommnen, daß sie auch auf ganz hohe Felder anwendbar bleibt. Die Termverbreiterung wird jetzt auch in hohen Feldern quantitativ berechenbar und die Frage der „Existenzgrenze" der Linien der exakten theoretischen Behandlung zugänglich.

Was die *Lage* der Terme, also die Beeinflussung der Eigenwerte anbelangt, ist in der erwähnten Arbeit der Standpunkt eingenommen worden, daß für *diese* Frage die Störungsrechnung unbedenklich akzeptiert werden darf**. Denn das schließliche Periodischwerden der Lösung in weiten äußeren Gebieten ändert nichts an der Auswahl des Eigenwertes, der noch durch den inneren Verlauf der Funktion bedingt wird.

In Wirklichkeit kann die Frage nicht als gelöst gelten. Die Störungsrechnung liefert uns die Modifikation des Eigenwertes einer Differentialgleichung in Form einer unendlichen Reihe, deren erste Glieder explizite berechnet werden. Über den Konvergenzbereich dieser Reihe kann man nichts aussagen. Bei den Traubenbergschen Versuchen handelt es sich um Felder, die bereits mit den inneratomaren Feldern in Konkurrenz treten, die Termverschiebung erreicht hier die Größenordnung des Terms selbst (bis über 30%). Es ist sehr fraglich, ob die Reihe bei so großer Störung noch konvergent bleibt und selbst dann: ob man mit den ersten berechneten Gliedern für die erforderliche spektroskopische Genauigkeit auskommt. Die Berechnung der höheren Näherungen wird ja immer mühsamer und unbequemer, und über den Konvergenzbereich bleibt man überhaupt im unklaren. Die vorliegende Untersuchung wird zeigen, daß die

* ZS. f. Phys. **62**, 518, 1930; im folgenden als l. c. zitiert. Die Naturwissensch. **18**, 329, 1930.

** l. c. Anmerkung zu S. 538.

Stellung dieser Frage in der Tat nicht überflüssig ist, wenn auch der bisherige experimentelle Befund eine überraschend gute Bestätigung der dreigliedrigen Termformel ergeben hat (linearer, quadratischer und kubischer Starkeffekt). Im folgenden wollen wir uns nur mit dem Problem der Termverschiebung, also der *Lage* der Spektrallinien beschäftigen, die Intensitätsfragen sollen in einer besonderen Mitteilung behandelt werden.

Die in der früheren Arbeit versuchte Methode, eine direkte approximative Lösung der Differentialgleichung aufzustellen, werden wir nun so modifizieren, daß sie ganz von selbst die *Besonderheit des Eigenwertes* hervortreten läßt. Es kommt darum dieser Methode allgemeinere Bedeutung zu, da sie auch in anderen Fällen eine direkte Abschätzung der Eigenwerte einer Differentialgleichung gestattet. Der vorliegende Fall zeigt, daß diese Abschätzung an spektroskopische Genauigkeit heranreichen kann.

Die Schrödingersche Wellengleichung für den Starkeffekt des Wasserstoffs läßt sich unter Verwendung parabolischer Koordinaten separieren. In Abänderung der ursprünglichen von Schrödinger benutzten Bezeichnungen wollen wir die beiden parabolischen Quantenzahlen mit n_1 und n_2 bezeichnen, da wir den Buchstaben k in anderer Beziehung benötigen. Die dritte, in der Winkelkoordinate auftretende Quantenzahl sei mit m, die Hauptquantenzahl im Einklang mit dem allgemeinen Gebrauch mit n bezeichnet (statt des von Schrödinger benutzten l). Es ist

$$n = n_1 + n_2 + m + 1. \tag{1}$$

Die Energieterme des Wasserstoffs sind durch die bekannte Beziehung

$$E = h\nu = -\frac{e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2} \tag{2}$$

bestimmt, wobei a_0 den Radius der innersten Bohrschen Bahn bedeutet. Die Beziehungen (1) und (2) gelten im elektrischen Felde ebenso wie ohne Feld. Der Unterschied ist nur, daß im feldlosen Zustand n_1 und n_2 *ganzzahlig* sind, was im elektrischen Felde nicht mehr gilt. (Die ganzzahlige Winkelquantenzahl m wird durch das Feld nicht modifiziert.) Die Termaufspaltung im elektrischen Felde wird bekannt, wenn man die Modifikation kennt, die die beiden Quantenzahlen n_1 und n_2 durch das elektrische Feld erleiden. Diese Quantenzahlen treten (mit m kombiniert) als Eigenwerte je einer selbstadjungierten Differentialgleichung auf. Entfernt man aus dieser die erste Ableitung, so resultiert folgende Gleichung*:

$$u'' + \left(-1 + \varepsilon x + \frac{2n_2 + m + 1}{x} - \frac{m^2 - 1}{4x^2}\right)u = 0. \tag{3}$$

* l. c. Gleichung (4).

Der „Störungsparameter" ε hat dabei folgende Bedeutung*:

$$\varepsilon = \frac{2\,a_0^2}{e} F n^3 = 0{,}3908 \cdot 10^{-3} F n^3, \tag{4}$$

wenn F die elektrische Feldstärke bedeutet, ausgedrückt in Millionen Volt/cm. Dieselbe Gleichung gilt auch für n_1, nur ist dort das ε-Glied mit entgegengesetztem Vorzeichen zu nehmen.

Zwei Aufspaltungskomponenten, die (bei kleinen Feldstärken) symmetrisch auf beiden Seiten der unverschobenen Linie liegen, sind dadurch charakterisiert, daß die beiden Quantenzahlen n_1 und n_2 ihre Rollen vertauschen. So gehört z. B. die äußerste violette Komponente von $H\gamma$ zu einem Term, der im feldlosen Zustand durch die Quantenzahlen $n_1 = 4$, $n_2 = 0$, $m = 0$ charakterisiert ist, während für die äußerste rote Komponente die entsprechenden Zahlen sind: $n_1 = 0$, $n_2 = 4$, $m = 0$.

Wir werden uns in der vorliegenden Arbeit auf die Untersuchung der am stärksten verschobenen und darum repräsentativsten *äußersten* Komponenten am violetten und roten Ende der aufgespaltenen Linie beschränken, die auch infolge ihrer großen Intensität der Messung am besten zugänglich sind. Wir machen darum von Anfang an die vereinfachende Annahme $m = 0$. Es wird dadurch eine Vernachlässigung möglich, die prinzipiell zur Durchführung der Methode nicht erforderlich wäre, die wir aber machen wollen, um für die numerische Auswertung auf Integrale zu kommen, die in tabulierter Form aufzufinden sind. Dann wird nämlich das letzte Glied der „Energiefunktion", das Glied mit x^{-2}, sehr klein gegen das Glied mit x^{-1}, wenn es nicht gerade auf die *unmittelbare* Umgebung des Nullpunktes ankommt, und wenn das in Frage kommende n_1 bzw. n_2 einigermaßen groß ist. Da wir von der unmittelbaren Nachbarschaft des Nullpunktes absehen dürfen (weil hier das inneratomige Feld so stark überwiegt, daß das elektrische Feld überhaupt vernachlässigt werden kann), machen wir die Vereinfachung, daß wir das fragliche Glied *ganz weglassen*. Indem wir dann noch εx als neue Variable einführen, die wir aber dann wieder mit x bezeichnen, erscheint unsere Gleichung nunmehr in folgender, für die weitere Untersuchung geeigneten Form:

$$u'' + \frac{1}{\varepsilon^2}\left(-1 + x + \frac{\tau}{4\,x}\right) u = 0, \tag{5}$$

wobei gesetzt ist:

$$\tau = 8\,(n_2 + \tfrac{1}{2})\,\varepsilon. \tag{6}$$

* l. c. Gleichung (2).

Für die Quantenzahl n_1 lautet die entsprechende Gleichung:

$$u'' + \frac{1}{\varepsilon^2}\left(-1 - x + \frac{\tau}{4x}\right)u = 0. \tag{7}$$

Das hier vorliegende Eigenwertproblem besteht nun darin, die Konstante τ so zu bestimmen, daß eine überall reguläre Lösung existieren soll. Aus τ kann man dann nach Gleichung (6) die Quantenzahl n_2 bzw. n_1 entnehmen.

Die beiden Typen (5) und (7) wurden in der früheren Untersuchung als „hyperbolischer" bzw. „elliptischer" Fall der Störung unterschieden. Es wurde dort eingehend von den hyperbolischen Verhältnissen gesprochen und gezeigt, daß in diesem Falle strenggenommen *überhaupt kein* ausgezeichneter Eigenwert existiert, da bei beliebigem τ eine überall reguläre, auch noch im Unendlichen endlich bleibende Lösung vorhanden ist. *Praktisch* existieren auch da die ausgezeichneten Energiewerte (Spektralterme), solange das elektrische Feld nicht zu groß ist.

Man kann die Verhältnisse sehr gut an Hand des „Energiefaktors" — nämlich des Koeffizienten von u — übersehen und wir wollen der Kürze halber für diesen Ausdruck eine besondere Bezeichnung einführen, indem wir unsere Differentialgleichung in folgender Form schreiben:

$$u'' + \frac{W(x)}{\varepsilon^2}u = 0. \tag{8}$$

Wir setzen also:

$$W(x) = -1 \pm x + \frac{\tau}{4x}, \tag{9}$$

wo das obere Vorzeichen für den hyperbolischen, das untere für den elliptischen Fall gelten soll. Zur Lösung der Differentialgleichung darf man nun in einem kleinen Gebiet $W(x)$ angenähert als *konstant* betrachten. Daraus folgt, daß man allgemein folgende Übersicht hat: In den Gebieten $W(x) > 0$ hat die Lösung einen *periodischen* Charakter, in den Gebieten $W(x) < 0$ hat sie einen *exponentiellen* Charakter.

Für den hyperbolischen Fall der Störung ist der Verlauf der Funktion $W(x)$ in Fig. 1 graphisch dargestellt. Der Wert $\tau = 1$ spielt eine charakteristische Rolle. Für alle $\tau > 1$ bleibt nämlich $W(x)$ dauernd positiv. Hier hat die Lösung von Anfang an einen periodischen Charakter und bleibt immer periodisch. Für $\tau < 1$ haben wir *drei* Gebiete zu unterscheiden. Vom Nullpunkt bis zum Punkt P: *periodischer* Charakter; von P bis Q: *exponentieller* Charakter; von Q bis ins Unendliche: *periodischer* Charakter.

Wenn $\tau > 1$ geworden ist, liegen Verhältnisse vor, wie wir sie im *kontinuierlichen Spektrum* kennen. Die Linie hat aufgehört als solche zu

existieren, sie ist in ein Kontinuum übergegangen. Dieser Prozeß ist aber nicht durch $\tau = 1$ begrenzt, sondern setzt schon früher ein. Die Spektralterme haben von Anfang an eine endliche Breite, die allerdings sehr gering ist, solange der Punkt Q (Austrittsstelle) weit vom Punkt P (Eintrittsstelle) entfernt liegt. Bei einem nicht zu starken Durchgreifen ins Negative beginnt aber schon eine starke Verbreiterung, also praktisches Verschwinden der Linie. Tatsächlich zeigen die Traubenbergschen Versuche das Verschwinden der Linien bei einer Feldstärke, die um etwa 40% niedriger ist als diejenige, die man aus $\tau = 1$ berechnen würde. Es ist dies ein typischer *wellenmechanischer Effekt*, der auch für die Theorie des radioaktiven Zerfalls ausgenutzt wird und den man in der statistischen Sprache so auszudrücken pflegt, daß das Elektron ab und zu auch gegen einen Potentialberg anlaufen kann. Die „Ionisierung" setzt also schon *vor* der eigentlichen Grenze $\tau = 1$ ein. Diese Frage der „Termverbreiterung" wird, wie bereits erwähnt, noch besonders diskutiert werden, hier wurde sie nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

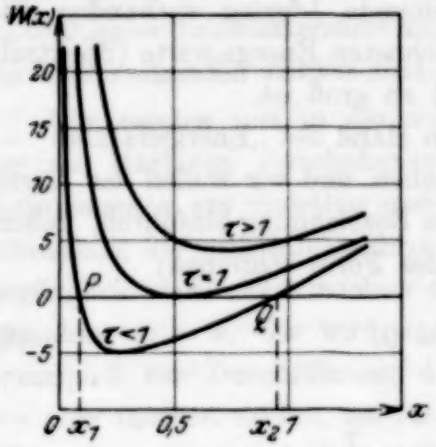


Fig. 1.

Die beiden Punkte P und Q, in denen der Vorzeichenwechsel der Funktion $W(x)$ stattfindet, sind von besonderer Bedeutung. Der Übergang im Punkte Q ist bereits in der früheren Arbeit ausführlich behandelt worden. Dort wurde auf die Bedeutung einer mit $w(\xi)$ bezeichneten Funktion hingewiesen. Diese Funktion, die auf eine Zylinderfunktion von der Ordnung $^1/_3$ zurückführbar ist, genügt der Differentialgleichung:

$$w'' + \xi w = 0. \tag{10}$$

Der Funktionenverlauf ist vom Verfasser berechnet und in Fig. 2 der genannten Arbeit graphisch dargestellt worden (siehe S. 582).

Dieselbe Funktion tritt nun *noch einmal* in Aktion, nämlich im Punkte P, und übt — wie wir zeigen werden — auf die *Auswahl des Eigenwertes* eine entscheidende Wirkung aus. Infolge eines ungünstig gewählten Approximationsverfahrens kommt das in der genannten Arbeit nicht zur Geltung. Dort wird der Verlauf der Lösung *vor* dem Punkte Q nur verschwommen und ungenau dargestellt, insbesondere fehlt der erste periodische

Teil. Es kommt darum auch der periodische Charakter der Laguerreschen Orthogonalfunktionen nicht zum Ausdruck*.

Die Bedeutung der Funktion w liegt nun darin, daß der charakteristische Übergang vom periodischen in den exponentiellen Verlauf und dann wieder vom exponentiellen in den periodischen gerade durch sie vermittelt wird. Offenbar kann man nämlich in der unmittelbaren Nachbarschaft von Q die Kurve der $W(x)$-Funktion durch ihre *Tangente* ersetzen. Dann geht aber die Differentialgleichung (8) tatsächlich in (10) über (bei entsprechender linearer Transformation von x).

Dasselbe nun, was an der Stelle Q geschieht, geschieht auch an der Stelle P, nur in umgekehrter Reihenfolge. Da die Tangente hier mit der x-Achse einen stumpfen Winkel bildet, haben wir die Funktion $w(\xi)$ in umgekehrter Richtung zu betrachten: von positiven nach negativen ξ-Werten laufend. Hier ist also die Funktion erst periodisch und wird dann exponentiell.

Die Betrachtung des unteren Teiles der Fig. 2** läßt uns nun sofort verstehen, welcher Zusammenhang zwischen der Funktion $w(\xi)$ und dem Eigenwertproblem besteht. Die allgemeine Lösung der Gleichung (10) setzt sich zusammen aus zwei partikulären Lösungen, von denen die eine — nennen wir sie $w_1(\xi)$ — einen exponentiell *fallenden*, die andere — nennen wir sie $w_2(\xi)$ — einen exponentiell *steigenden* Charakter hat. Ein Eigenwert liegt nun dann vor, wenn die zweite Lösung ganz wegfällt und w_1 allein übrigbleibt. Nur dann wird nämlich eine Singularität im Unendlichen vermieden. Beim Typus der Gleichung (7) ist das ohne weiteres klar. Da fällt $W(x)$ monoton, die x-Achse wird nur einmal geschnitten, der Punkt Q existiert überhaupt nicht, über den Punkt P hinaus bleibt die Lösung exponentiell. Fängt sie nun mit einem Anstieg an, so kann sie nie mehr umbiegen, oder auch nur sich asymptotisch einem Grenzwert nähern. Das würde einen Inflexionspunkt voraussetzen, also ein neuerliches Nullwerden des Energiefaktors.

Aber auch für die Gleichung (5), für den Fall, daß $W(x)$ noch einmal die Abszissenachse schneidet, bleibt dieses Auswahlprinzip in Geltung, dann gibt es — wie aus den Ausführungen der früheren Arbeit zur Genüge

---

* Die l. c. Gleichung (32) gegebene Approximation der Laguerreschen Polynome ist ziemlich grob und gilt erst im aperiodischen Gebiet, das durch $x > 4k + 2$ charakterisiert ist. Die Angabe $x > k$ für den Geltungsbereich ist also irrtümlich.

** l. c. S. 532.

hervorgeht — denjenigen Termwert, der zum Intensitäts*maximum* der Linie gehört.

Die Forderung eines Eigenwertes kann also äquivalent durch die Forderung ersetzt werden, daß die Funktion an der Stelle P mit der *richtigen Phase* ankommen soll. Von den beiden Lösungen der Differentialgleichung (5) bzw. (7) scheidet die eine wegen Singularität im Nullpunkt aus. Die andere wird im allgemeinen in der Nähe des Punktes P mit *irgendeiner* Phase ankommen. Dann kann man die Lösung hier immer in die beiden Funktionen w_1 und w_2 zerlegen, die gegeneinander um 90^0 verschoben sind. Zu einem Eigenwert ist es notwendig, daß w_2 nicht auftritt, es muß also mit anderen Worten die Phase der Lösung *genau mit der Phase von w_1 übereinstimmen*.

Gelingt es also, die Phase zu bestimmen, mit der die Lösung in der Umgebung von P ankommt, so hat man auch die Möglichkeit, die Eigenwerte der Gleichung anzugeben. Da die Winkelbedingung, zu der man gelangt, die Unbestimmtheit $\pm k\pi$ enthält, erkennt man, daß eine unendliche Mannigfaltigkeit von Lösungen möglich ist, gleichzeitig kommt der Zusammenhang der Eigenwerte mit einer *Ganzzahligkeitsforderung* (in Vertretung der Phasenintegrale der klassischen Quantentheorie) zum Vorschein.

Das asymptotische Verhalten der Funktion $w(\xi)$ ist in der früheren Arbeit in einer Tabelle zusammengestellt worden*. Infolge eines Vorzeichenfehlers hat sich jedoch in die letzte Spalte dieser Tabelle ein Irrtum eingeschlichen, der hier korrigiert werden soll, indem wir die Tabelle noch einmal aufstellen, um so mehr, als dieses asymptotische Verhalten auch für unsere Zwecke von wesentlicher Bedeutung ist:

Asymptot. Verhalten von	$\xi < 0$	$\xi > 0$
$w^{(1)}$	$e^{\frac{2}{3}\lvert\xi\rvert\sqrt{\lvert\xi\rvert}}$	$-2\cos\left(\frac{2}{3}\xi\sqrt{\xi}-\frac{\pi}{4}-\frac{\pi}{6}\right)$
$w^{(2)}$	$e^{\frac{2}{3}\lvert\xi\rvert\sqrt{\lvert\xi\rvert}}$	$2\cos\left(\frac{2}{3}\xi\sqrt{\xi}-\frac{\pi}{4}+\frac{\pi}{6}\right)$
$w_1=\frac{w^{(2)}-w^{(1)}}{2}$	$e^{-\frac{2}{3}\lvert\xi\rvert\sqrt{\lvert\xi\rvert}}\cos\frac{\pi}{6}$	$2\cos\left(\frac{2}{3}\xi\sqrt{\xi}-\frac{\pi}{4}\right)\cos\frac{\pi}{6}$
$w_2=\frac{w^{(2)}+w^{(1)}}{2}$	$e^{\frac{2}{3}\lvert\xi\rvert\sqrt{\lvert\xi\rvert}}$	$-2\sin\left(\frac{2}{3}\xi\sqrt{\xi}-\frac{\pi}{4}\right)\sin\frac{\pi}{6}$

Alle diese Werte sind zu multiplizieren mit dem „Amplitudenfaktor" $\lvert\xi\rvert^{-\frac{1}{4}}$.

* l. c. S. 533.

Obwohl die gesuchte Lösung der Differentialgleichung nur in der unmittelbaren Nachbarschaft von P mit der Funktion $w(\xi)$ identifiziert werden kann, bleibt der allgemeine Charakter der beiden Funktionen auch in weiterer Umgebung einander ähnlich. Man kann also versuchen, die unbekannte Funktion auch in größeren Gebieten, ja in ihrem ganzen Verlauf als eine *deformierte w-Funktion* aufzufassen. Wir erreichen das dadurch, daß wir eine Transformation der unabhängigen Variablen x in eine Variable $\xi(x)$ suchen, die so beschaffen sei, daß durch sie die gesuchte Funktion $u(x)$ in die „Normalfunktion" $w(\xi)$ übergehen soll. Um das zu erreichen, machen wir die Transformation an der Differentialgleichung selbst und richten sie so ein, daß sie das Übergehen der Gleichung (8) in (10) bewirkt. Allerdings geht ja bei dieser Transformation die gewählte Normalform der Gleichung (Fehlen der ersten Ableitung) verloren, man kann sie aber wieder herstellen, indem man auch noch die abhängige Variable transformiert, durch Multiplikation mit einer entsprechend gewählten Funktion.

Eine Differentialgleichung von der Form:

$$y'' + p\,y = 0 \tag{11}$$

geht durch die Transformation

$$y = \sqrt{f(x)}\,Y \tag{12}$$

in die entsprechende Form:

$$Y'' + P\,Y = 0 \tag{11a}$$

über, wenn gleichzeitig die unabhängige Variable x der Transformation

$$\frac{dx}{d\xi} = f(x) \tag{12a}$$

unterworfen wird. Dabei ist

$$P = f^2\left(p + \frac{\sqrt{f}''}{\sqrt{f}}\right). \tag{13}$$

[Die Ableitung in (11a) bezieht sich auf die neue Variable ξ.]

In unserem Falle soll $P = \xi$ werden, während $p = W(x)/\varepsilon^2$ zu setzen ist. Wir erhalten also die Beziehung

$$\xi = f^2\left(\frac{W}{\varepsilon^2} + \frac{\sqrt{f}''}{\sqrt{f}}\right). \tag{14}$$

Nun ist der Störungsparameter ε auch noch in sehr hohen Feldern eine *kleine* Größe. Es überwiegt darum in der Klammer das erste Glied stark

gegen das zweite. Zur Auflösung der Gleichung (14) dürfen wir darum in guter Näherung das zweite Glied weglassen und erhalten dann

$$f = \varepsilon \sqrt{\frac{\xi}{W}} \tag{15}$$

bis auf Größen von der Ordnung ε^2. Für weitere Näherungen ist die Gleichung (14) nach der bekannten Methode der sukzessiven Approximation zu behandeln. Doch ist diese erste Näherung schon sehr genau. Sie liefert, indem wir nach Gleichung (12a) die Bedeutung von $f(x)$ berücksichtigen,

$$\varepsilon \sqrt{\xi}\, d\xi = \sqrt{W}\, dx. \tag{16}$$

Wir haben also unsere gesuchte Lösung $u(x)$ durch Vermittlung der Funktion w in folgender Form gefunden [vgl. Gleichung (12) und (15)]:

$$u(x) = \sqrt[4]{\frac{\xi}{W(x)}}\, w(\xi). \tag{17}$$

Dabei sind x und ξ durch folgende Relation miteinander verbunden:

$$\frac{2}{3}\, \xi^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{\varepsilon} \int_{x}^{x_1} \sqrt{W(x)}\, dx, \tag{18}$$

wenn x_1 diejenige Stelle von x bezeichnet, die dem Punkte P entspricht, also die erste Nullstelle von $W(x)$.

Fassen wir die asymptotische Darstellung von $w(\xi)$ auf Grund der Tabelle auf S. 438 in der komplexen Form

$$\frac{1}{\sqrt[4]{\xi}}\, e^{\pm \frac{2}{3} i \xi \sqrt{\xi}} \tag{19}$$

zusammen, so erkennen wir, daß die Gleichungen (17) und (18) zu folgender angenäherten Darstellung unserer Funktion führen:

$$u(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{W(x)}}\, e^{\pm \frac{i}{\varepsilon} \int \sqrt{W(x)}\, dx}. \tag{20}$$

Diese Formel bedeutet eine wohlbekannte und für wellenmechanische Zwecke vielfach ausgenutzte Approximation, die man als erste und zweite Näherung der Riccatischen Differentialgleichung erhält, wenn man für u den Ansatz

$$u = e^{i \frac{v}{\varepsilon}} \tag{21}$$

macht. Unsere Methode geht aber über diese Art der Näherung hinaus. Hätten wir nämlich unmittelbar die Riccatische Gleichung zugrunde gelegt, so hätten wir gerade den Punkt P und dessen unmittelbare Umgebung nicht einbeziehen können, da dort die Formel (20) unbrauchbar wird. Demgegenüber sind wir gerade vom charakteristischen Punkt P ausgegangen und sind zu einer Darstellung in der Form (17) gelangt, die *überall* gültig bleibt und insbesondere den charakteristischen Übergang in das aperiodische Gebiet richtig wiedergibt.

Die beiden Integrationskonstanten einer Differentialgleichung zweiter Ordnung äußern sich in unserer w-Funktion einerseits in einem (für uns unwesentlichen) konstanten Faktor, andererseits in der Phasenkonstante. Wir können im periodischen Gebiet ($\xi > 0$) asymptotisch schreiben:

$$w(\xi) = \frac{1}{\sqrt[4]{\xi}} \cos\left(\tfrac{2}{3}\,\xi\sqrt{\xi} + \gamma\right). \tag{22}$$

In Anwendung auf die gesuchte Funktion $u(x)$ wird die Phasenkonstante γ einen *bestimmten* Wert annehmen, da — wie schon bemerkt — die eine von den beiden Lösungen im Nullpunkt unendlich wird und darum ausscheidet. In unserer Darstellung kommt das allerdings nicht zum Vorschein, da wir das für kleine x sehr groß werdende und dominierende letzte Glied in (3) weggelassen haben und damit die unmittelbare Umgebung des Nullpunktes ausschließen mußten. In diesem Gebiet können wir aber die Funktion auf andere Weise bestimmen. Hier, wo das Innenfeld des Kerns so anwächst, daß wir das störende elektrische Feld dagegen vernachlässigen dürfen, haben wir es mit den Funktionen des ungestörten Problems zu tun, das sind die Laguerreschen Orthogonalfunktionen. Sie sind bekanntlich gegeben durch

$$e^{-\frac{x}{2}} L_n(x), \tag{23}$$

wenn $L_n(x)$ das Laguerresche Polynom n-ter Ordnung bedeutet. n repräsentiert hier die Zahl n_1 bzw. n_2, die aber nicht mehr als ganzzahlig gelten dürfen, entsprechend dem gestörten Problem. Die Laguerreschen Polynome gehen also in unendliche Reihen über.

Wenn unsere approximative Lösung sich an (23) anschließen soll, muß sie für kleine x vom elektrischen Feld, also von ε unabhängig werden. Tatsächlich überwiegt dann in $W(x)$ [siehe Gleichung (9)] das dritte Glied stark gegen die ersten beiden und wir dürfen setzen:

$$\int_x^{x_1} \sqrt{W(x)}\,dx = \int_0^{x_1} \sqrt{W(x)}\,dx - \int_0^{x} \sqrt{W(x)}\,dx = \int_0^{x_1} \sqrt{W(x)}\,dx - \sqrt{\tau}\sqrt{x}. \tag{24}$$

Für kleine, aber nicht zu kleine x nimmt also unsere Lösung folgende Form an:

$$\sqrt[4]{x}\cos\left(\gamma_0 - \frac{\sqrt{\tau x}}{\varepsilon}\right), \tag{25}$$

wobei gesetzt ist:

$$\gamma_0 = \gamma + \frac{1}{\varepsilon}\int_0^{x_1}\sqrt{W(x)}\,dx. \tag{26}$$

Zum Vergleich mit (23) müssen wir noch bedenken, daß wir bei der ursprünglichen Umformung der Gleichung, um auf die Normalform zu kommen, $1/\sqrt{x}$ herausheben mußten*, daß wir also unser $u(x)$ noch durch $\sqrt{x}$ zu dividieren haben. Weiterhin, daß wir gleich zu Anfang εx als neue Variable eingeführt hatten und daß schon dieses x sich um den Faktor $\frac{1}{2}$ vom üblicherweise benutzten unterscheidet**. Gehen wir zum üblichen x über, so erhalten wir folgende approximative Darstellung, die (23) repräsentieren soll:

$$\frac{1}{\sqrt[4]{x}}\cos\left(\gamma_0 - 2\sqrt{(n+\tfrac{1}{2})\,x}\right). \tag{27}$$

Da hier x nur in der Kombination $(n+\frac{1}{2})\,x$ vorkommt, führen wir auch in (23) statt x die Größe $(n+\frac{1}{2})\,x$ als neue Variable ein. Wir erhalten folgende Reihe:

$$1 - t + \frac{1 + \dfrac{1}{4\,(n+\frac{1}{2})^2}}{(1\cdot 2)^2}\,t^2 - \frac{1 + \dfrac{5}{4\,(n+\frac{1}{2})^2}}{(1\cdot 2\cdot 3)^2}\,t^3 + \cdots \tag{28}$$

und diese Reihe kann für nicht zu kleine n (für uns kommt $n < 4$ nicht in Frage) praktisch ersetzt werden durch eine Besselsche Funktion nullter Ordnung***:

$$J_0(2\sqrt{t}) = 1 - \frac{t}{1^2} + \frac{t^2}{(1\cdot 2)^2} - \frac{t^3}{(1\cdot 2\cdot 3)^2} + \cdots \tag{29}$$

Nach der bekannten asymptotischen Abschätzung der Besselschen Funktionen gilt aber****:

$$J_0(x) = \frac{\cos\left(x - \dfrac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\frac{1}{2}\pi x}}, \tag{30}$$

---

* Siehe l. c. S. 525, Gleichung (3).

** Siehe l. c. Gleichung (31).

*** Siehe z. B. E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven (Teubner), 1923, S. 90.

**** Jahnke-Emde, l. c. S. 98; E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 2. Aufl. (Springer), 1925. S. 69.

und so erkennen wir, daß der Phase γ_0 eindeutig der Wert $\pi/4$ zukommt*. Damit wird nach Gleichung (26) auch die Phase γ bestimmt und wir erhalten:

$$\gamma = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{\varepsilon}\int_0^{x_1} \sqrt{W(x)}\, dx. \tag{31}$$

Jetzt sind wir ohne weiteres imstande, die Eigenwertforderung einzuführen, da wir angeben können, in welchem Maße die beiden Teillösungen $w_1(\xi)$ und $w_2(\xi)$ auftreten. Aus der Tabelle der asymptotischen Werte erkennen wir, daß wir die Formel (22) auch folgendermaßen schreiben können:

$$w(\xi) = \frac{1}{2}\left[\frac{\cos\left(\frac{\pi}{4}+\gamma\right)}{\cos\frac{\pi}{6}}\, w_1(\xi) + \frac{\sin\left(\frac{\pi}{4}+\gamma\right)}{\sin\frac{\pi}{6}}\, w_2(\xi)\right]. \tag{32}$$

Soll die zweite Teillösung wegfallen, was, wie erwähnt, mit der Bedingung eines Eigenwertes äquivalent ist, so muß sein:

$$\frac{\pi}{4} + \gamma = \pm k\pi \tag{33}$$

und wir erhalten schließlich die Bedingung:

$$\frac{1}{\varepsilon}\int_0^{x_1} \sqrt{W(x)}\, dx = \pi\left(k + \frac{1}{2}\right). \tag{34}$$

Diese Bedingung erinnert offenbar ganz an die Quantenbedingung der alten Quantentheorie. Links steht das „Phasenintegral", rechts erscheint in charakteristischer Abweichung statt einer ganzen Zahl eine „halbe" Zahl. Auch hier tritt uns also die bekannte „halbzahlige Quantelung" entgegen, in der die Wellenmechanik auch sonst häufig über die klassischen Bedingungen hinausgeht. Diese Halbzahligkeit bewirkt hier, daß die Hauptquantenzahl nicht durch $n_1 + n_2$, sondern durch $n_1 + n_2 + 1$ gegeben ist.

Die Eigenwertbedingung mit den klassischen Quantenbedingungen in Zusammenhang zu bringen auf Grund eines Näherungsverfahrens, ist in einer etwas anderen Weise in der Literatur schon aufgetaucht. Das so-

* Anmerkung bei der Korrektur. Einfacher als über die Reihenentwicklung kann man den Anschluß an die Besselschen Funktionen (und damit die Bestimmung von γ_0) auch unmittelbar mit Hilfe der Differentialgleichung gewinnen.

genannte „Wentzel-Brillouinsche Approximationsverfahren"* beruht auf der approximativen Behandlung der Riccatischen Differentialgleichung, die man für v bekommt, wenn man den Ansatz (21) macht. Da die Reihe der Näherungen an der charakteristischen Stelle $W(x) = 0$ versagt, wird dieser Punkt umgangen und durch analytische Fortsetzung ins Komplexe über den Umweg der komplexen Integration die Eigenwertbedingung aufgestellt. Auch auf diesem Wege erhält man die Abschätzung, die der Gleichung (34) entspricht.

Die von uns verfolgte Methode scheint mir aus folgenden Gründen den Vorrang vor dem anderen Verfahren zu haben, bzw. dessen verbesserte Modifikation darzustellen.

1. Die erste Näherung liefert das, was dort die erste *und zweite* Näherung liefert.

2. Es treten keine Konvergenzschwierigkeiten auf, da der charakteristische Punkt $W(x) = 0$ nichts Singuläres darstellt, nur die asymptotische Abschätzung (19) versagt da, an ihre Stelle tritt die Normalfunktion $w(\xi)$ selbst, an die sich die gesuchte Lösung um so enger anschließt, je näher man an diesen Punkt herantritt.

3. Man ist auf den Umweg über das Komplexe nicht angewiesen, es kommen nur solche Funktionswerte in Betracht, die auf der reellen Achse wirklich angenommen werden. Die Methode ist elementarer, funktionentheoretische Betrachtungen fallen weg. Das resultierende Integral kann natürlich, wenn erforderlich, durch komplexe Integration ausgewertet werden.

4. Die Besonderheit des Eigenwertes kommt plastischer zum Ausdruck, da die Eigenwertbestimmung keine Sonderstellung einnimmt, sondern organisch mit der wirklichen Darstellung des gesamten Funktionenverlaufs verbunden ist und ungezwungen als Spezialfall herauskommt. Auch wenn kein Eigenwert vorliegt, ist man im Besitz der ganzen Kurve. Das ist wichtig, um z. B. Änderungen des Eigenwertes zu bestimmen, wenn die Randbedingungen geändert werden. Oder die Verbreiterung des Eigenwertes zu berechnen, wenn der Fall vorliegt, daß $W(x)$ noch einmal die Abszissenachse schneidet und dann positiv bleibt — wie das auch in unserem Beispiel des Starkeffekts für die eine der separierten Gleichungen zutrifft.

---

* Siehe A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband 1929 (Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.), S. 158. Die Originalarbeiten sind: G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926; L. Brillouin, C. R. **183**, 24, 1926.

Wir kommen jetzt zur Auswertung unserer Gleichung (34). Das links stehende Integral führt auf ein *elliptisches Integral*, das auf die sogenannten „Normalintegrale" erster und zweiter Art reduzierbar ist. Um das Integral auf die Normalform zu bringen, setzen wir vorerst $x = x_1 t^2$. Weiterhin zerlegen wir den quadratischen Ausdruck, der zu $W(x)$ gehört, in seine Primfaktoren.

Wir beschäftigen uns zuerst mit dem Fall der Gleichung (5) (Quantenzahl n_2) und setzen da:

$$W(x) = \frac{(x_1 - x)(x_2 - x)}{x} = x_2 \frac{(1-t^2)\left(1 - \frac{x_1}{x_2} t^2\right)}{t^2} \tag{35}$$

mit

$$x_1 = \frac{1 - \sqrt{1-\tau}}{2}, \quad x_2 = \frac{1 + \sqrt{1-\tau}}{2}. \tag{36}$$

Es wird also:

$$\int_0^{x_1} \sqrt{W(x)}\, dx = \sqrt{\tau} \sqrt{\frac{1 - \sqrt{1-\tau}}{2}} \int_0^1 \sqrt{(1-t^2)(1-k^2 t^2)}\, dt. \tag{37}$$

Die Größe k, der „Modul" des elliptischen Integrals, ist gegeben durch:

$$k^2 = \frac{x_1}{x_2} = \frac{1 - \sqrt{1-\tau}}{1 + \sqrt{1-\tau}}. \tag{38}$$

Durch partielle Integration findet man leicht folgende Umformung:

$$3 \int \sqrt{(1-x^2)(1-k^2 x^2)}\, dx = x \sqrt{1-x^2} \sqrt{1-k^2 x^2}$$
$$+ \left(1 - \frac{1}{k^2}\right) \int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-k^2 x^2}} + \left(1 + \frac{1}{k^2}\right) \int \frac{\sqrt{1-k^2 x^2}}{\sqrt{1-x^2}}\, dx. \tag{39}$$

Rechts erscheinen jetzt die elliptischen Normalintegrale erster und zweiter Gattung*. Setzen wir die Grenzen 0 bzw. 1 ein, so entstehen die sogenannten „vollständigen elliptischen Integrale" erster und zweiter Gattung, die man mit **K** bzw. **E** zu bezeichnen pflegt. Ihre numerischen Werte als Funktion von k sind in den Funktionentafeln von Jahnke und Emde auf vier Dezimalen berechnet tabuliert**.

Unter Einsetzung aller Werte ergibt die Gleichung (34) schließlich folgende Beziehung zur Bestimmung der Quantenzahl n_2:

$$\frac{8}{3}\left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \sqrt{\frac{1 - \sqrt{1-\tau}}{2\tau}} \left[\mathbf{E} + \mathbf{K} + \frac{1}{k^2}(\mathbf{E} - \mathbf{K})\right] = \pi\left(\nu_2 + \frac{1}{2}\right). \tag{40}$$

* Siehe Jahnke-Emde, l. c. S. 46.
** S. 68.

Wir haben dabei auf der rechten Seite die ganze Zahl k (um Doppeldeutigkeit dieses Buchstabens zu vermeiden) mit ν_2 ersetzt. Diese ganze Zahl ist gleichzeitig der Wert von n_2, wenn kein elektrisches Feld wirksam ist.

Für die numerische Berechnung ist es zweckmäßig, zu setzen:

$$\tau = \sin^2 \varphi. \tag{41}$$

Dann wird

$$k = \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}, \tag{42}$$

und wir erhalten als schließliches Resultat:

$$\frac{n_2 + \frac{1}{2}}{\nu_2 + \frac{1}{2}} = \frac{3\pi}{8} \frac{\sin \varphi \sin \frac{\varphi}{2}}{\mathrm{E} - \mathrm{K} \cos \varphi}. \tag{43}$$

Für kleine τ konvergiert die rechte Seite gegen 1, dann geht die Quantenzahl n_2 in die ganze Zahl ν_2 über. Die Formel gestattet uns, zu jedem τ das dazugehörige n_2 zu berechnen und gibt uns in dieser Form die relative Deformation der ursprünglich „halbzahligen" Quantenzahl $n_2 + \frac{1}{2}$. Mit $\tau = 1$ ist eine natürliche Grenze gesetzt, die Kurve hat dort eine Spitze, die Tangente wird unendlich groß. Die Deformation ist dort ein Maximum geworden, sie beträgt 0,8338 (ausgedrückt als schließlich erreichter Wert, dividiert durch den ursprünglichen).

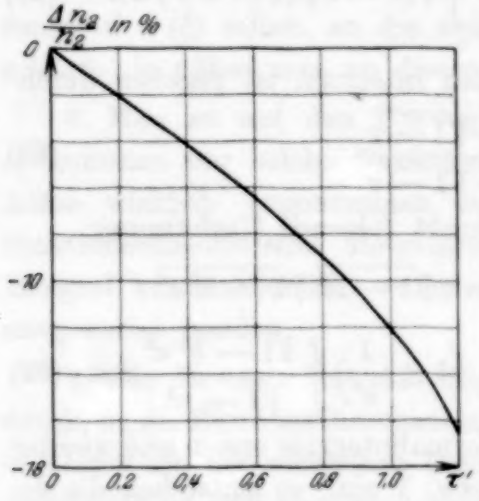


Fig. 2.

Wir haben jedoch zu beachten, daß nicht τ der eigentliche Störungsparameter ist, sondern ε. Wir gehen darum so vor, daß wir als Ordinate y die berechnete Deformation auftragen, als Abszisse jedoch nicht τ, sondern $\tau' = \tau/y$. Nach Gleichung (6) wird dann die Abszisse $\tau' = 8\,(\nu_2 + \frac{1}{2})\,\varepsilon$, also dem ε proportional, da ν_2 eine *feste* Zahl ist. Die so entstehende Kurve ist in Fig. 2 dargestellt*. Die mit G bezeichnete Grenze liegt beim Abszissenwert 1,1994.

Wir kommen nun zum Fall der Gleichung (7), also zur Untersuchung der Quantenzahl n_1. Hier ergibt sich ein Integral, das vollständig mit

* Anmerkung bei der Korrektur. Die Beschriftung der Ordinate in Fig. 2 muß richtig lauten: $\dfrac{\Delta(n_2 + {}^1/_2)}{n_2 + {}^1/_2}$ statt wie angegeben: $\Delta n_2/n_2$. Entsprechendes gilt für Fig. 3.

dem eben behandelten übereinstimmt, wenn man τ durch $-\tau$ ersetzt. Für die Reduktion auf die Normalform bedeutet das aber einen wesentlichen Unterschied.

Der Gleichung (38) entsprechend machen wir jetzt folgende Umformung:

$$3\int_0^1 \sqrt{(1-t^2)(1+k'^2t^2)}\,dt = \left(1+\frac{1}{k'^2}\right)\int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{1-t^2}\sqrt{1+k'^2t^2}} + \left(1-\frac{1}{k'^2}\right)\int_0^1 \frac{\sqrt{1+k'^2t^2}}{\sqrt{1-t^2}}\,dt. \tag{44}$$

Setzen wir nun

$$t = \sqrt{1-x^2}, \tag{45}$$

so treten rechts wieder die Normalintegrale **K** und **E** auf, dividiert bzw. multipliziert mit $\sqrt{1+k'^2}$ und gehörend zu einem Modul k, der gegeben ist durch

$$k = \frac{k'}{\sqrt{1+k'^2}}. \tag{46}$$

Der Gleichung (40) entspricht jetzt folgende Beziehung:

$$\frac{8}{3}\left(n_1+\frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{\sqrt{1+\tau}-1}{2\tau}}\,\frac{1}{\sqrt{1-k^2}}\left[2\mathbf{E}-\mathbf{K}+\frac{1}{k^2}(\mathbf{K}-\mathbf{E})\right] = \pi\left(\nu_1+\frac{1}{2}\right). \tag{47}$$

Es ist jetzt zweckmäßig zu setzen:

$$\tau = \operatorname{tg}^2 2\varphi. \tag{48}$$

Dann wird

$$k' = \sqrt{\frac{\sqrt{1+\tau}-1}{\sqrt{1+\tau}+1}} = \operatorname{tg}\varphi, \tag{49}$$

$$k = \sin\varphi \tag{50}$$

und wir erhalten:

$$\frac{n_1+\frac{1}{2}}{\nu_1+\frac{1}{2}} = \frac{3\pi}{8}\,\frac{\sin^2 2\varphi}{\sqrt{\cos 2\varphi\,[\mathbf{K}+(\mathbf{K}-2\mathbf{E})\cos 2\varphi]}}. \tag{51}$$

Genau wie im vorangegangenen Falle können wir wieder die relative Deformation der ursprünglich „halbzahligen" Quantenzahl $n_1+\frac{1}{2}$ als Funktion von τ bzw. ε auftragen. Eine Grenze gibt es jetzt nicht, die Kurve hat von 1 angefangen einen monoton ansteigenden Charakter und wächst ins Unendliche. In der Fig. 3 ist die Funktion in Form der stärker ausgezogenen Kurve dargestellt, bis zu einem Wert des Störungsparameters,

der für die höchsten erreichten Feldstärken der Traubenbergschen Messungen für die äußerste violette Komponente von $H\gamma$ noch in Frage kommt.

Nachdem wir die Verschiebung der Quantenzahlen n_1 und n_2 bestimmt haben, ist damit auch die Termverschiebung festgelegt. Denn indem wir $n_1 + \frac{1}{2} + n_2 + \frac{1}{2} = n$, also die Hauptquantenzahl, bilden und dann zu $1/n^2$ übergehen, haben wir schon den Termwert, von einer universellen Konstanten abgesehen. Dabei ist zu beachten, daß der Störungsparameter ε nach Gleichung (4) selbst noch von der Hauptquantenzahl abhängt. Um also den Zusammenhang zwischen Termverschiebung und *Feldstärke* zu bekommen, gehen wir aus von einem gegebenen ε, berechnen die dazugehörigen $n_1 + \frac{1}{2}$ bzw. $n_2 + \frac{1}{2}$, addieren sie und tragen das Quadrat der reziproken Summe als Ordinate auf. Auf der Abszissenachse tragen wir aber nicht ε auf, sondern die Feldstärke F, die wir erst aus (4) berechnen. So entstehen mit $\nu_1 = 0$, $\nu_2 = 4$ bzw. $\nu_1 = 4$, $\nu_2 = 0$ die beiden stärker ausgezogenen Kurven der Fig. 5, die die relative Termverschiebung für den gehobenen Term der äußersten roten bzw. violetten Komponente für große Felder graphisch darstellen. Dabei ist der genaueren Darstellbarkeit halber der Hauptteil der Verschiebung, der „lineare Starkeffekt", von beiden Kurven abgezogen, so daß dieselben nur die Abweichung von der linearen Verschiebung wiedergeben.

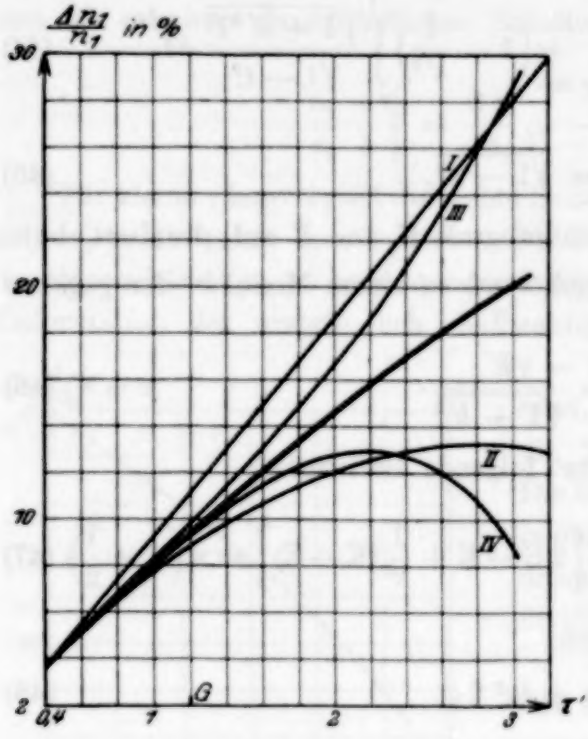


Fig. 3.

Es ist nun unsere Aufgabe, diese Resultate zu vergleichen mit dem, was die Störungsrechnung liefert. Die Störungsrechnung gibt keine geschlossene Formel von der Art der Gleichungen (43) bzw. (51), sondern sukzessive Approximationen, die einer Reihenentwicklung gleichkommen. Man bekommt allerdings die Reihenentwicklung der *genauen* Funktion, während uns nur eine *genäherte* Funktion zur Verfügung steht. Aber diese

Annäherung an die richtige Funktion ist eine so gute, daß sie zur Beurteilung der Konvergenzfrage ausreicht, daß die Beziehungen, die wir zwischen dieser approximierenden Funktion und ihrer Reihenentwicklung feststellen, auch gültig bleiben für die Beziehungen zwischen der genauen Funktion und ihrer Reihenentwicklung.

Wir wollen also jetzt die Formel für die Deformation der Quantenzahl in eine Reihe nach dem Störungsparameter entwickeln und untersuchen, wie groß die Genauigkeit der aufeinanderfolgenden Näherungen ist. Zu diesem Zwecke haben wir also die in Gleichung (40) auftretenden Funktionen durch ihre Reihen zu ersetzen. Mit der Gleichung (47) für die Störung der Quantenzahl n_1 brauchen wir uns nicht besonders zu beschäftigen — trotz Verschiedenheit des analytischen Ausdrucks —, da wir im voraus wissen, daß die entstehende Reihe aus der früheren durch Ersetzen von τ durch $-\tau$ hervorgeht.

Es gelten nun folgende Entwicklungen, wenn man bis zu Gliedern vierter Ordnung geht:

$$2\sqrt{\frac{1-\sqrt{1-\tau}}{2\tau}} = 1 + 2\beta + 14\beta^2 + 132\beta^3 + 1430\beta^4 + \cdots \quad (52)$$

Es ist dabei

$$\beta = \tau/16 \quad (53)$$

als Basis der Entwicklung gewählt. Weiterhin entnimmt man aus den Reihen für die vollständigen elliptischen Integrale erster und zweiter Gattung folgende Entwicklung:

$$\frac{4}{3\pi}\left[\mathrm{E} + \mathrm{K} + \frac{1}{k^2}(\mathrm{E} - \mathrm{K})\right] = 1 - q - q^2 - \frac{5}{2}q^3 - \frac{85}{4}q^4 - \cdots, \quad (54)$$

die fortschreitet nach der Größe

$$q = \frac{k^2}{8} = \frac{1}{8}\frac{1-\sqrt{1-\tau}}{1+\sqrt{1-\tau}} = \frac{1}{2}\beta + 4\beta^2 + 40\beta^3 + 448\beta^4 + \cdots \quad (55)$$

Man hätte nun das Produkt der Reihe (52) mit der Reihe (54) zu bilden, unter Einsetzung der Reihe (55) für q. Statt der direkten Multiplikation kann man aber die Koeffizienten der resultierenden Reihenentwicklung auch so bestimmen, daß man die aufeinanderfolgenden Ableitungen der Funktion aus den Ableitungen der beiden Faktoren berechnet, unter Beachtung der Regel für die Differentiation eines Produktes AB, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß der zweite Faktor B von einer Größe q

abhängt, die selbst noch Funktion von τ bzw. β ist. Wir rechnen also nach den Formeln:

$$\left.\begin{aligned} y &= AB, \\ y' &= A'B + AB'q', \\ y'' &= A''B + 2A'B'q' + AB''q'^2 + AB'q'' \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

und erhalten auf diesem Wege folgende resultierende Reihe:

$$(n_2 + \tfrac{1}{2})\,[1 + 6\sigma + 140\sigma^2 + 4620\sigma^3 + 178260\sigma^4 + \cdots] = (\nu_2 + \tfrac{1}{2}), \tag{57}$$

wo die Entwicklung fortschreitet nach

$$\sigma = \frac{\beta}{4} = \frac{\tau}{64}. \tag{58}$$

Diese Reihe wird bei $\tau = 1$, also bereits bei $\sigma = \frac{1}{64}$ divergent, was man nach den ersten berechneten Koeffizienten gar nicht vermuten würde, da diese noch stark gegeneinander abnehmen. Wichtiger ist noch, daß die Reihe auch für $\tau = -1$ divergent wird, obwohl die Funktion dort keinerlei Singularität oder Grenze hat, und die Feldstärke, bei der man an dieser Konvergenzgrenze anlangt, noch gar nicht allzu hoch ist. Für die violette Außenkomponente von $H\gamma$ wird bereits bei 0,434 Millionen Volt/cm die Konvergenzgrenze $\tau = 1$ erreicht, von da ab ist die Reihe divergent.

Es ist jedoch noch nicht diese Reihe, die wir eigentlich brauchen. Denn erstens müßten wir die Reziproke der Reihe bilden, um das gesuchte $n_2 + \frac{1}{2}$ zu bekommen. Weiterhin ist der eigentliche Störungsparameter der ursprünglichen Differentialgleichung nicht τ, sondern ε, während τ selbst noch von dem gesuchten $n_2 + \frac{1}{2}$ abhängt. Wir haben es also vorerst mit einer *implizit* gegebenen Funktion zu tun. Multiplizieren wir beide Seiten der Gleichung (57) mit $\varepsilon/8$ unter Berücksichtigung von (6) und (58), so entsteht

$$\sigma\,(1 + 6\sigma + 140\sigma^2 + 4620\sigma^3 + 178260\sigma^4 + \cdots) = \lambda, \tag{59}$$

wenn wir setzen:

$$\lambda = \frac{\tau'}{64} = (\nu_2 + \tfrac{1}{2})\,\frac{\varepsilon}{8}. \tag{60}$$

Nun haben wir σ nach λ zu entwickeln, was nach der Methode, wie man die Ableitungen einer implizit gegebenen Funktion berechnet, unschwer geschehen kann. Es resultiert

$$\frac{\sigma}{\lambda} = \frac{n_2 + \frac{1}{2}}{\nu_2 + \frac{1}{2}} = 1 - 6\lambda - 68\lambda^2 - 1500\lambda^3 - 40\,886\lambda^4 - \cdots \tag{61}$$

Das ist also die Reihe, die vom Störungsverfahren geliefert wird (allerdings mit kleinen Abweichungen in den Koeffizienten, die mit wachsendem ν_2 immer geringer werden). Den Konvergenzbereich der Reihe kann man nicht auf elementarem Wege abschätzen, da sie sich auf die *inverse* Funktion der Reihe (59) bezieht. Keinesfalls kann er aber über $\tau' = 64\,\lambda = \pm 1{,}199$ hinausgehen, da für das positive Vorzeichen an dieser Stelle eine wirkliche Grenze und Singularität der Funktion liegt (siehe Fig. 2). Die Reihe wird also, für n_1 herangezogen (negatives λ), divergent, ohne daß die Funktion da eine Singularität hätte. In Anwendung auf die äußerste violette Komponente von $H\gamma$ wird die angegebene jedenfalls maximale Grenze (in der Fig. 3 mit G bezeichnet) bei einer Feldstärke von 0,53 Millionen Volt/cm erreicht.

Praktisch kommt es sowieso nicht auf die genaue Kenntnis der Konvergenzgrenze an, da auch eine an und für sich konvergente, aber *schlecht* konvergente Reihe praktisch unbrauchbar wird. Es kommt vielmehr darauf an, wie groß die Näherung ist, die von den ersten berechneten Gliedern der Reihe geliefert wird. In der Fig. 3 sind die aufeinanderfolgenden Näherungen erster bis vierter Ordnung graphisch aufgetragen, und zwar in Anwendung auf die Quantenzahl n_1, wo λ negativ zu setzen ist und die Reihe einen alternierenden Charakter bekommt. Man sieht, wie die aufeinanderfolgenden Näherungen I bis IV (bei jeder ist ein Glied mehr von der Reihe hinzugenommen) die richtige Kurve alternierend einschließen und am Anfang sich immer enger anschmiegen, während später die Abweichungen sehr groß werden und von einer Näherung nicht mehr die Rede sein kann. Insbesondere läuft die Kurve nicht in der Nähe der dritten Approximation, sondern ungefähr in der Mitte zwischen der zweiten und dritten.

Um den Einfluß der Näherungen auf das Resultat zu prüfen, wurde aus ihnen die Termverschiebung für $H\gamma$ violett berechnet und die Resultate in Abhängigkeit von der Feldstärke graphisch dargestellt (siehe Fig. 4, die Kurven I bis IV). Es wurden also von einem gegebenen ε ausgehend die dazu gehörigen $n_1 + \frac{1}{2}$ und $n_2 + \frac{1}{2}$ aus der Reihenentwicklung bis zum ersten, zweiten, dritten, vierten Glied berechnet, daraus durch Addition die Hauptquantenzahl n gebildet und deren reziprokes Quadrat als Ordinate aufgetragen (dividiert durch den ursprünglichen ungestörten Wert $\frac{1}{25}$). Dann wurde aus ε und n die zugehörige Feldstärke nach (4) berechnet und als Abszisse aufgetragen. Von sämtlichen Kurven ist die lineare Verschiebung, wie sie sich in schwachen Feldern allein einstellt, abgezogen. Man sieht auch hier wieder, wie schlecht in großen Feldern

die wirkliche Verschiebung (stärker ausgezogene Kurve) durch die Approximationen der Störungsrechnung wiedergegeben wird.

Nach diesem Verhalten würde man nicht vermuten, daß die Traubenbergschen Messungen auch noch in sehr hohen Feldern durch eine dreigliedrige Formel sehr gut dargestellt werden können. Die bis jetzt betrachteten Näherungen sind aber noch nicht das, was man als „Starkeffekt erster, zweiter, dritter usw. Ordnung" zu bezeichnen pflegt. Unsere Störungsreihe, die die Modifikation der Quantenzahl bestimmt, schreitet nach einem Störungsparameter ε fort, der nicht nur der Feldstärke proportional ist, sondern auch noch von der gestörten Hauptquantenzahl n abhängt [siehe Gleichung (4)]. Wir haben es also in bezug auf n wieder mit einer *implizit* gegebenen Funktion zu tun, aus der noch n eliminiert werden muß — ein ganz ähnlicher Fall, wie er schon bei der Reihe (57) vorgelegen hat. Auf die so resultierende Reihe, die nunmehr nach der Feldstärke allein fortschreitet, bzw. auf deren reziprokes Quadrat kommt es an.

Setzen wir der Abkürzung halber

$$\mu_1 = \nu_1 + \tfrac{1}{2}, \qquad \mu_2 = \nu_2 + \tfrac{1}{2}, \tag{62}$$

so ergibt die Reihe (61), wenn wir dieselbe für n_1 mit $-\lambda$ ansetzen und addieren, folgende Reihe für n in Abhängigkeit von ε:

$$n = (\mu_1 + \mu_2) + 6(\mu_1^2 - \mu_2^2)\frac{\varepsilon}{8} - 68(\mu_1^3 + \mu_2^3)\left(\frac{\varepsilon}{8}\right)^2 + 1500(\mu_1^4 - \mu_2^4)\left(\frac{\varepsilon}{8}\right)^3 - 40\,836(\mu_1^5 + \mu_2^5)\left(\frac{\varepsilon}{8}\right)^4 + \cdots \tag{63}$$

Nun ist nach (4):

$$\frac{\varepsilon}{8} = \frac{a_0^2}{4e} F n^3 = \Phi n^3, \tag{64}$$

wenn wir der Abkürzung halber setzen:

$$\frac{a_0^2}{4e} F = \Phi. \tag{65}$$

Eliminieren wir aus dieser Reihe n und gehen schließlich zum reziproken Quadrat über, so erhalten wir als Schlußresultat bis zur vierten Näherung folgende Reihe für das Verhältnis des gestörten Termwertes zum ungestörten:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\nu^2}{n^2} = 1 &- 12(\nu_1 - \nu_2)\nu^3\Phi + 2[17\nu^2 - 3(\nu_1 - \nu_2)^2]\nu^6\Phi^2 \\ &- 12(\nu_1 - \nu_2)[23\nu^2 - (\nu_1 - \nu_2)^2]\nu^9\Phi^3 \\ &+ [2503{,}5\,\nu^4 - 1497\,\nu^2(\nu_1 - \nu_2)^2 - 1126{,}5(\nu_1 - \nu_2)^4]\nu^{12}\Phi^4,\end{aligned}\right\} \tag{66}$$

wobei ν die ungestörte Hauptquantenzahl bedeutet:

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 + 1. \tag{67}$$

Gegenüber der genauen Formel fehlt im Koeffizienten des Gliedes zweiter und dritter Ordnung in der eckigen Klammer je eine Konstante; das vierte Glied ist nach dem Störungsverfahren noch nicht berechnet worden. Es kommt uns jedoch nicht auf einen direkten spektroskopischen Vergleich an, sondern auf die Untersuchung, wie weit die Reihenentwicklung anwendbar ist, für diese Frage reicht die Genauigkeit aus.

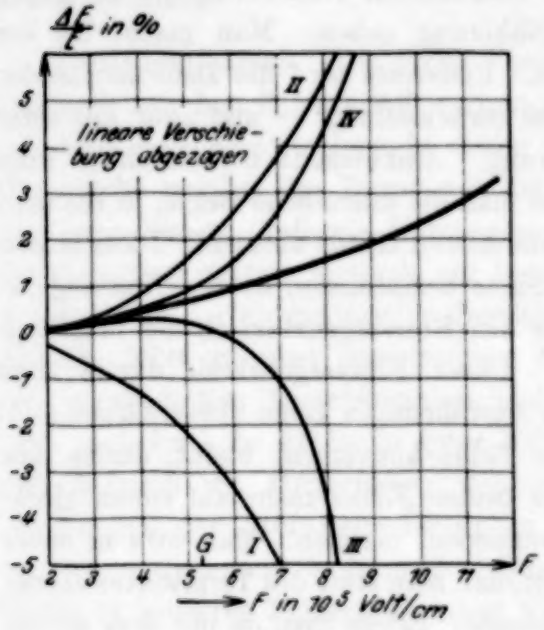


Fig. 4.

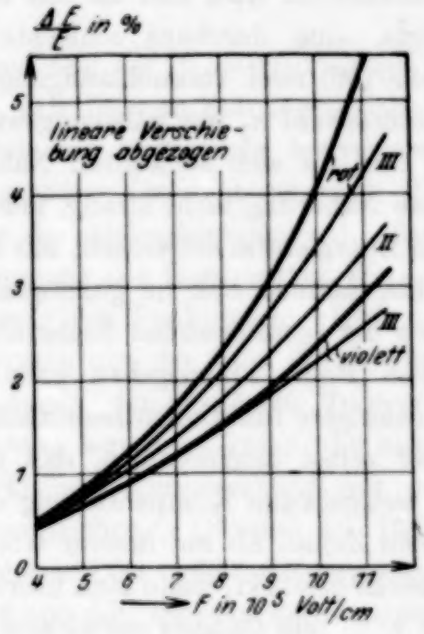


Fig. 5.

Vergleicht man nun die nach der geschlossenen Formel berechneten Termverschiebungen mit den Näherungen der Gleichung (66), so zeigt sich, daß die Berücksichtigung der ersten drei Glieder (neben dem Hauptglied 1) eine überraschend gute Darstellung des Kurvenverlaufs gibt. Bei der violetten Komponente ist die Übereinstimmung eine fast vollständige, erst in ganz hohen Feldern, etwa von 750000 Volt/cm an, zeigt sich eine immer größer werdende Abweichung, indem die wirkliche Kurve stärker abbiegt als die Kurve dritter Näherung* [siehe Fig. 5; die lineare Ver-

* Genauer betrachtet zeigen die Zahlenwerte auch bei kleineren Feldern einen systematischen Gang, als wenn die beiden Kurven sich überschneiden würden und auch in schwächeren Feldern eine kleine Differenz nach der entgegengesetzten Richtung übrigbliebe. Die vierstelligen Tafeln der elliptischen Integrale, die der Berechnung zugrunde lagen, reichten nicht aus, um diesen Tatbestand sicherzustellen.

schiebung, also das erste Glied der Reihe (66), ist auch hier von sämtlichen Kurven abgezogen]. In der Tat sind in den höchsten zur Messung benutzten Feldern bei den Versuchen von Gebauer und v. Traubenberg von etwa 850000 Volt/cm aufwärts systematische Abweichungen von der Kurve dritter Näherung (und zwar im richtigen Sinne) gefunden worden*.

Die gute Brauchbarkeit der resultierenden Reihe (66) unter Berücksichtigung von nur drei Gliedern ist darum überraschend, weil die Reihe für die Störung der Quantenzahl n_1 in diesen Gebieten schon gänzlich unbrauchbar wird und die aus ihr berechneten Termwerte, wie die Fig. 4 zeigte, eine durchaus schlechte Näherung geben. Man macht bei der Reihe (66) *zwei* Vernachlässigungen. Einerseits wird die Deformation der Quantenzahl n_1 nur näherungsweise berücksichtigt — und zwar mit einer an und für sich schlechten Näherung. Andererseits berücksichtigt man diese Näherung nicht streng, indem man die unendliche Reihe, in die man den Energieterm entwickelt, mit dem dritten Gliede abbricht. Diese beiden Fehler können sich im günstigen Sinne beeinflussen, da der Konvergenzkreis der resultierenden Reihe über den Konvergenzbereich der ursprünglichen Reihe hinausgehen kann. Dieser Konvergenzkreis dürfte ohne schwierigere funktionentheoretische Ausführungen kaum abzuschätzen sein. Aber selbst angenommen, daß die Reihe konvergent bleibt, dürfte eine so weitgehende Kompensierung der beiden Fehler mehr auf einem glücklichen *Zufall*, als auf innerer Notwendigkeit beruhen. Man wird in dieser Ansicht gestärkt, wenn man überlegt, daß man statt des Termwertes ebenso gut z. B. sein *Quadrat* entwickeln könnte. Bricht man da mit dem dritten Gliede ab, so macht man einen Fehler, der in hohen Feldern etwa 30% des dritten Gliedes beträgt. Es zeigt sich auch, daß die Abweichung, die in hohen Feldern übrigbleibt, durch Hinzunehmen des vierten Gliedes der Reihe *nicht* aufgehoben wird. Das sieht man auch bei Betrachtung der Kurven, die sich auf die äußerste *rote* Komponente beziehen. Hier ist die Abweichung von Anfang an viel beträchtlicher und von ganz anderer Größe als bei der violetten Komponente. Die Reihe ist jedoch für beide dieselbe, nur mit vertauschtem Vorzeichen in den ungeraden Gliedern. Es müßte also die Abweichung für beide Komponenten ungefähr gleich groß sein, wenn sie im wesentlichen durch das vierte Glied darstellbar sein sollte, was jedoch nicht zutrifft. Alles das weist darauf hin, daß die gute Brauchbarkeit der approximierenden Formel nicht der wirklichen

---

* ZS. f. Phys. **62**, 298, 1930.

Konvergenz der Reihe zuzuschreiben ist, sondern dem zufälligen gegenseitigen Kompensieren der gemachten Vernachlässigungen.

Für die rote Komponente liegen noch keine mitgeteilten Beobachtungen vor. Die eigentliche Grenze bei 1,10 Millionen Volt/cm, in deren Nähe die Abweichungen von der Kurve III beträchtlich werden, läßt sich nicht erreichen, da schon vorher die erwähnte starke Termverbreiterung und damit verbundene Intensitätsschwächung das Auslöschen der Linie verursacht. Dafür setzt die Abweichung in erreichbarer Größe schon bei wesentlich niedrigeren Feldstärken ein und kommt in die Nähe des Gliedes dritter Ordnung.

Zusammenfassung. Die große Verschiebung der Wasserstoffterme in hohen elektrischen Feldern läßt vermuten, daß die vom Störungsverfahren gelieferte Reihenentwicklung in diesen Gebieten nicht mehr konvergiert. Untersucht wurden die Terme mit der größten Verschiebung nach Rot und nach Violett (äußerste Komponenten des Aufspaltungsbildes). Eine direkte approximative Methode zur Bestimmung des Eigenwertes, die sich organisch an die approximative Bestimmung des Funktionenverlaufs anschließt, führt zu einer geschlossenen Formel, aus der man die Störung der parabolischen Quantenzahlen und damit den gestörten Termwert auch noch für hohe Felder in guter Näherung berechnen kann. Es bietet sich dadurch die Möglichkeit, den wirklichen Kurvenverlauf mit den Näherungen der Störungsrechnung zu vergleichen. Obwohl die Reihe der Störungsrechnung für die größere Quantenzahl der violetten Komponente bereits in mittleren Feldern divergent wird und sehr schlecht approximiert, stimmt doch die für die Termverschiebung selbst abgeleitete Reihe, wenn man sie bis zur dritten Näherung berücksichtigt, sehr gut mit dem wirklichen Funktionenverlauf überein, bis auf sehr hohe Felder, wo eine merkliche Abweichung auftritt. Für die rote Komponente ist die Übereinstimmung weniger gut. Es ist zu vermuten, daß die gute Brauchbarkeit der dreigliedrigen Formel auf einem zufälligen gegenseitigen Sichaufheben der gemachten Vernachlässigungen beruht.

Polgardi (Ungarn), August 1930.

Molekülzustände des Wasserstoffs mit zwei angeregten Elektronen.

Von **W. Weizel** in Rostock.

(Eingegangen am 10. September 1930.)

Es wird gezeigt, daß zwei Molekülterme des Wasserstoffs X und $3\,^1K$ mit keinem theoretisch voraussehbaren Term, der ein $1s\sigma$-Elektron enthält, identifiziert werden können. Die Deutung $X \equiv 1s\sigma\,2s\sigma\,^1\Sigma$ und $k \equiv 1s\sigma\,3s\sigma\,^1\Sigma$ wird widerlegt. Statt dessen wird die Deutung $X \equiv (2p\sigma)^2\,^1\Sigma$ und $K \equiv 2p\sigma\,3p\sigma\,^1\Sigma$ vorgeschlagen. Nach dieser Deutung sind beide Elektronen in angeregten Zuständen. Eine Abschätzung der Termenergie lehrt, daß der theoretisch voraussehbare $(2p\sigma)^2\,^1\Sigma$-Term die energetische Lage des X-Terms besitzen kann und ein stabiler Molekülterm ist. Die Größe der Kernabstände, das Vorhandensein von l-Entkopplung bei den Termen X und K des Wasserstoffs sind im Einklang mit der vorgeschlagenen Deutung.

Ein Schema der theoretisch beim H_2-Molekül zu erwartenden Terme erhält man, wenn man vom tiefsten Zustand des H_2^+-Ions $1s\sigma\,^2\Sigma$ ausgeht und an dieses ein weiteres (Leucht-) Elektron anlagert. Man erhält dann die Termserien:

$1s\sigma\,ns\sigma\,^{1,3}\Sigma_g$ im Singulettsystem mit $n = 1$ im Triplettsystem mit $n = 2$, $1s\sigma\,np\sigma\,^{1,3}\Sigma$ und $1s\sigma\,2p\pi^{1,3}\Pi$ mit $n = 2$, $1s\sigma\,3d\sigma\,^{1,3}\Sigma$, $1s\sigma\,3d\pi^{1,3}\Pi$ und $1s\sigma\,3d\delta^{1,3}\Delta$ mit $n = 3$ beginnend. Die Terme der Hauptquantenlagen $n = 1$, $n = 2$ und $n = 3$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	Singulettsystem	Triplettsystem
$n = 3$	$1s\sigma\,3d\delta\,^1\Delta_g$	$1s\sigma\,3d\delta\,^3\Delta_g$
	$1s\sigma\,3d\pi\,^1\Pi_g$	$1s\sigma\,3d\pi\,^3\Pi_g$
	$1s\sigma\,3d\sigma\,^1\Sigma_g$	$1s\sigma\,3d\sigma\,^3\Sigma_g$
	$1s\sigma\,3p\pi\,^1\Pi_u$	$1s\sigma\,3p\pi\,^3\Pi_u$
	$1s\sigma\,3s\sigma\,^1\Sigma_g$	$1s\sigma\,3s\sigma\,^3\Sigma_g$
	$1s\sigma\,3p\sigma\,^1\Sigma_u$	$1s\sigma\,3p\sigma\,^3\Sigma_u$
$n = 2$	$1s\sigma\,2p\pi\,^1\Pi_u$	$1s\sigma\,2p\pi\,^3\Pi_u$
	$1s\sigma\,2s\sigma\,^1\Sigma_g$	$1s\sigma\,2s\sigma\,^3\Sigma_g$
	$1s\sigma\,2p\sigma\,^1\Sigma_u$	$1s\sigma\,2p\sigma\,^3\Sigma_u$
$n = 1$	$(1s\sigma)^2\;\;^1\Sigma_g$	

Von diesen Termen ist $1s\sigma\,2p\sigma\,^3\Sigma_u$ unstabil, wie Heitler und London gezeigt haben.

Die empirische Untersuchung der Wasserstoffterme ist durch Arbeiten von Richardson* und seinen Mitarbeitern, und von Finkelnburg und Mecke**, die eine große Zahl von Linien in Teilbanden und Bandensysteme einordnen, gefördert worden. Einen Teil der Terme konnten Dieke*** und ich**** deuten, d. h. mit theoretisch voraussehbaren Termen identifizieren.

In der Hauptquantenlage $n = 1$ ist empirisch nur der Grundterm bekannt, der natürlich als $(1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma_g$ zu deuten ist.

Im Hauptquantenniveau $n = 2$ hat man je einen mit dem Grundterm kombinierenden Π- und Σ-Term (Lyman- und Wernerbanden), die als $1s\sigma\,2p\pi\,{}^1\Pi_u$ und $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma_u$ zu deuten sind. Außerdem gibt es noch den unteren Term der Fulcherbanden, einen geraden Σ-Term, der als $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^3\Sigma_g$ gedeutet wird. Schließlich kombiniert noch ein Term X mit $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma_u$. Dieser Term X ist einer der Hauptgegenstände der vorliegenden Arbeit. Da er mit dem Singuletterm $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma_u$ eine starke Kombination im Ultraroten gibt, muß er ein gerader Singuletterm sein. Aus seiner Rotationsstruktur ergibt sich, daß X ein Σ-Term ist. Dieke*** versuchte deshalb X mit $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^1\Sigma_g$ zu identifizieren. Wir werden aber im folgenden zeigen, daß dies nicht möglich ist.

Im Hauptquantenniveau 3 sind empirisch eine große Reihe von Termen gefunden, die alle mit $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma_u$ kombinieren und deshalb alle gerade Singuletterme sein müssen. Richardson und seine Mitarbeiter verzeichnen die Terme $3\,{}^1A$, $3\,{}^1B$, $3\,{}^1C$, $3\,{}^1K$, $3\,{}^1L$, $3\,{}^1M$, $3\,{}^1N$, $3\,{}^1O$, $3\,{}^1Q$ und mehr. Früher habe ich gezeigt, daß die Terme $3\,{}^1A$ und $3\,{}^1B$ die beiden Unterniveaus des $1s\sigma\,3d\pi\,{}^1\Pi$-Terms sind und $3\,{}^1C$ der Term $1s\sigma\,3d\sigma\,{}^1\Sigma$ ist.

Unter den übrigen Termen wollen wir unser Augenmerk vor allem auf den $3\,{}^1K$-Term richten. Durch seine Rotationsstruktur erweist er sich als Σ-Term, weshalb Dieke ihn als $1s\sigma\,3s\sigma\,{}^1\Sigma$ deutet. Diese Deutung führt aber zu Widersprüchen.

Bevor wir näher auf die Terme X und K eingehen, muß ein naheliegender Ausweg aus allen Schwierigkeiten, die diese Terme verursachen, erörtert werden. Wenn die Einordnung der Linien in Banden falsch wäre, wären die Terme und damit die Schwierigkeiten beseitigt. Was die Banden $X \longrightarrow 1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma$ im ultraroten betrifft, so geben Richardson und

* O. W. Richardson u. K. Das, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 688, 1928; O. W. Richardson u. P. M. Davidson, ebenda **123**, 55, 466; **124**, 50, 69, 1929; O. W. Richardson, ebenda **126**, 487, 1929.

** W. Finkelnburg u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **54**, 198, 597, 1929.

*** G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **55**, 447, 1929.

**** W. Weizel, ebenda **55**, 483; **56**, 727, 1929.

Davidson und Finkelnburg und Mecke diese übereinstimmend an. Die Linien anders einzuordnen (nach den Tafeln von Poetker*) ist weder Finkelnburg** noch mir gelungen. Nicht ganz sicher scheint nur die Quantenzahl der Schwingung zu sein. So wird z. B. der Schwingungsterm der hier mit $v = 0$ (in Übereinstimmung mit Finkelnburg und Mecke) bezeichnet wird von Richardson und Davidson mit $v = 2$ bezeichnet. Weniger klar liegen die Verhältnisse bei dem $3\,^1K$-Term. Für $v = 0$ geben zwar auch hier Finkelnburg und Mecke (der Term ist dort als C bezeichnet) und Richardson und Davidson dieselbe Struktur an. Für $v = 1$ und $v = 2$ hingegen führen Finkelnburg und Mecke diejenigen Linien an, die Richardson und Davidson als $v = 0$ der Systeme M und N angeben. Hier ist also noch keine Übereinstimmung erzielt. Es scheint zwar die Rotation richtig geordnet zu sein, aber die Ordnung der Schwingungsterme ist noch unsicher. Immerhin besteht hinsichtlich $v = 0$ Übereinstimmung.

Wie es nun auch um die Ordnung der Schwingungsterme stehen möge, wir werden zeigen, daß weder X noch irgendeiner der für K und seine höheren Schwingungsniveaus in Anspruch genommenen Terme mit den $1\,s\sigma\,2\,s\sigma\,^1\Sigma$- bzw. $1\,s\sigma\,3\,s\sigma\,^1\Sigma$-Termen identisch sein können. Zu diesem Zwecke untersuchen wir die Rotationsstruktur des Grundterms $(1\,s\sigma)^2\,^1\Sigma$ und des Molekülions $1\,s\sigma\,^2\Sigma$. Die Rotationsstruktur des Ions ist an sich nicht zugänglich. Aus den Fulcherbanden sind aber die Terme $1\,s\sigma\,3\,p\pi\,^3\Pi$, $1\,s\sigma\,4\,p\pi\,^3\Pi$, $1\,s\sigma\,5\,p\pi\,^3\Pi$ und $1\,s\sigma\,6\,p\pi\,^3\Pi$, deren Seriengrenze eben das $1\,s\sigma\,^2\Sigma$-Ion ist, bekannt. Die Rotationsstruktur des Ions läßt sich aus der der Serie extrapolieren, und zwar zeigt sich, daß der Grenzwert des Ions bei dem Term $1\,s\sigma\,6\,p\pi\,^3\Pi$ schon fast erreicht ist. Die Tabelle 2 gibt die Rotationstermdifferenzen und zweiten Differenzen für die Terme $1\,s\sigma\,3\,p\pi\,^3\Pi$, $1\,s\sigma\,5\,p\pi\,^3\Pi$ und $1\,s\sigma\,6\,p\pi\,^3\Pi$ an.

Tabelle 2.

	$1\,s\sigma\,3\,p\pi\,^3\Pi$	$1\,s\sigma\,5\,p\pi\,^3\Pi$	$1\,s\sigma\,6\,p\pi\,^3\Pi$
$F_{(2)} - F_{(1)}$	117,77	116,69	116,37
	> 57,78	> 57,20	> 56,31
$F_{(3)} - F_{(2)}$	175,55	173,89	173,18
	> 56,44	> 54,94	> 55,20
$F_{(4)} - F_{(3)}$	231,99	228,83	228,38
	> 54,66	> 53,64	> 52,99
$F_{(5)} - F_{(4)}$	286,65	282,47	281,37
	> 52,48		> 51,42
$F_{(6)} - F_{(5)}$	339,13		332,79
	> 49,54		> 47,72
$F_{(7)} - F_{(6)}$	388,77		380,51

* A. H. Poetker, Phys. Rev. **30**, 418, 1927.
** Nach privater Mitteilung.

Jetzt vergleichen wir in Tabelle 3 die Rotationsstruktur der Terme X ($v = 0$ in Finkelnburgs Bezeichnung) und $3\,{}^1K$ ($v = 0$) mit dem Grundterm ($v = 0$) und dem Ion ($v = 0$). Statt der des Ions schreiben wir die Struktur von $1\,s\sigma\,6\,p\pi\,{}^3\Pi$. Wenn der Grundterm X und K eine zum Ion $1\,s\sigma^2\,{}^2\Sigma$ gehende Termserie wäre, so müßte ein monotoner Übergang der Rotationsstrukturen erfolgen. Die Rotationstermdifferenzen von X und K müßten größer als beim Ion sein. Das ist aber nicht der Fall. Grundterm, X und K sind keine Serie, ja es kann nicht einmal einer der beiden Terme X und K zu einer Serie mit dem Grundterm gehören. Der gegebene Beweis würde noch nicht zwingend sein, wenn die Terme X und K sich in einem höheren als dem nullten Schwingungszustand befänden. Terme mit $v = 1$ müßten mit dem Ion im Zustand $v = 1$ verglichen werden usw. In der Tabelle 3 ist deshalb in der letzten Spalte die Rotationsstruktur des Ions ($1\,s\sigma\,6\,p\pi\,{}^3\Pi$) für $v = 2$ angegeben.

Tabelle 3.

	Grundterm	X	K	Ion ($v = 0$)	Ion $v = 2$
$F_{(1)}-F_{(0)}$	115	45,95	21,45	58	51
	>115	$>38{,}60$	$>21{,}96$	>58	>50
$F_{(2)}-F_{(1)}$	230	84,55	43,41	116,37	101,74
	>115	$>15{,}30$	$>22{,}80$	$>56{,}31$	$>51{,}09$
$F_{(3)}-F_{(2)}$	345	99,85	66,21	173,18	152,83
	>113	$>41{,}20$		$>55{,}20$	$>48{,}69$
$F_{(4)}-F_{(3)}$	458	141,05		228,38	201,52

Beim Term X müßte man schon zu sehr hohen Schwingungsquantenzahlen gehen (etwa $v = 6$), damit die Rotationsstufen von X größer als die des Ions würden, bei K ist dies bei vernünftigen v-Werten überhaupt nicht erreichbar. Dieselbe Schlußweise könnte für die Terme M und N wie für die höheren Schwingungsterme von K nach Richardson angewendet werden, da deren Rotationsstruktur der von K sehr ähnlich ist. Es ist also gleichgültig, ob M und N die Schwingungszustände $v = 1$ und $v = 2$ von K sind oder nicht, jedenfalls können alle in Frage kommenden Terme keine $1\,s\sigma n s\sigma\,{}^1\Sigma$-Terme sein. Die Tabelle 4 gibt die Rotationsstruktur von M und N an.

Tabelle 4.

	M	N
$F_{(1)} - F_{(0)}$	25,38	36,93
	$> 26{,}42$	$> 33{,}64$
$F_{(2)} - F_{(1)}$	51,80	70,57
	$> 27{,}92$	$> 32{,}13$
$F_{(3)} - F_{(2)}$	79,72	102,70
	$> 32{,}43$	$> 37{,}62$
$F_{(4)} - F_{(3)}$	112,15	140,32

Ähnliche Rotationsstruktur zeigen auch die Terme $K\,(v=1)$, $K\,(v=2)$, die Richardson und Davidson als höhere Schwingungszustände ansehen.

Es verdient ferner hervorgehoben zu werden, daß bei allen genannten Termen, X, $K\,(v=0)$, M, N, $K\,(v=1)$, $K\,(v=2)$ die zweiten Differenzen eine deutliche Tendenz aufweisen, mit der Rotation anzusteigen. Dies deutet darauf hin, daß l-Entkopplung* vorliegt. Die Komponente von l nach der Rotation Ω strebt bei vollständiger Entkopplung einem positiven Werte zu. Dies zeigt ebenfalls, daß man X und K nicht als Terme der Serie $1s\sigma ns\sigma\,{}^1\Sigma$ deuten darf, da diese Terme kein entkopplungsfähiges Elektron besitzen (für s-Elektronen ist $l=0$). Dieser Schluß gilt wieder für jeden der fraglichen Terme, ob man nun als höhere Schwingungszustände von K die Zustände M und N wie Finkelnburg, oder die Zustände $K\,(v=1)$ und $K\,(v=2)$, wie Richardson annimmt.

Damit ist aber eine Lage entstanden, die eine Deutung der Terme X und K mit den bisherigen Hilfsmitteln als hoffnungslos erscheinen läßt. Im Hauptquantenniveau 2 gibt es außer dem $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^1\Sigma_g$-Term keinen ${}^1\Sigma_g$-Term mehr, im Hauptquantenniveau 3 nur noch den $1s\sigma\,3d\sigma\,{}^1\Sigma_g$-Term, der aber schon durch den Term $3\,{}^1C$ besetzt ist. Man ist deshalb zu einem Deutungsversuch genötigt, dessen etwas spekulativer Charakter nicht verschwiegen werden soll. Wir wollen nämlich für die Deutung jetzt auch Zustände zulassen, die nicht den Molekülrumpf $1s\sigma^2\Sigma_g$ besitzen. Die Serien solcher Terme gehen dann natürlich auch nicht zu dem Ion $1s\sigma^2\Sigma$ als Grenze. Wir schreiben diesen Termen nicht ein, sondern zwei angeregte Elektronen zu. Eine derartige Annahme mußte bisher noch bei keinem Bandenspektrum gemacht werden, findet aber bei den Atomspektren in denjenigen Erdalkalitermen ein Gegenstück, die man früher als gestrichene Terme bezeichnete.

Um den Rumpf der Zustände X und K festzulegen, verfahren wir folgendermaßen Der mittlere Kernabstand bei den Zuständen X und K ist $1{,}35\cdot10^{-8}$ cm bzw. $1{,}75\cdot10^{-8}$ cm. Wir betrachten jetzt das dem H_2^+-entsprechende Zweizentrensystem bei diesen Kernabständen. Eine Neuberechnung der tiefen Zustände dieses Systems für alle Kernabstände ist unlängst von Teller** ausgeführt worden. Aus Tellers Kurven entnehmen wir, daß für $r=1{,}35\cdot10^{-8}$ cm der H_2^+-Term $2p\sigma^2\Sigma_u$ etwa 72000 cm^{-1}, für $r=1{,}75\cdot10^{-8}$ cm etwa 50000 cm^{-1} über dem Minimum des $1s\sigma^2\Sigma$-Ions, das die Seriengrenze der normalen H_2-Terme repräsentiert, liegt.

* Siehe W. Weizel, ZS. f. Phys. **52**, 175, 1928.
** E. Teller, ebenda **61**, 458, 1930.

Alle anderen Zustände des H_2^+-Zweizentrensystems liegen bei Kernabständen zwischen $1 \cdot 10^{-8}$ und $2 \cdot 10^{-8}$ cm um mindestens 120000 cm^{-1} höher als die Seriengrenze. Man wird also als Rumpf bei den X- und K-Term und als Grenze für ihre Serien nur das Ion $2p\sigma\,^2\Sigma$ in Betracht ziehen dürfen.

Wir nehmen jetzt in Aussicht den X-Term als $(2p\sigma)^2\,^1\Sigma$ und K als $2p\sigma\,3p\sigma\,^1\Sigma$ zu deuten und wollen eine rohe Abschätzung der Energie, die durch Einfangen eines zweiten $2p\sigma$-Elektrons durch das $2p\sigma^2\Sigma$-Ion gewonnen wird, vornehmen. Ein Anhaltspunkt für diese Schätzung kann das He_2-Molekül liefern. Bei He_2 hat man den Rumpf $(1s\sigma)^2\,2p\sigma^2\Sigma$; er kann aus dem H_2^+-Ion $2p\sigma^2\Sigma$ entstanden gedacht werden, indem man die Kernladungen um eine Einheit erhöht und zum Ausgleich jedem Kern ein $1s\sigma$-Elektron beigibt. Im Gegensatz zu dem H_2^+ $2p\sigma^2\Sigma$-Ion, welches ein unstabiler Zustand ohne Minimum der Potentialkurve ist, ist das He_2^+-Ion $(1s\sigma)^2\,2p\sigma^2\Sigma$ ein stabiler Zustand mit einem Minimum bei einem Kernabstand von $1{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm. Bei He_2 kennt man einen Term $(1s\sigma)^2\,2p\sigma\,3p\sigma\,^3\Sigma$, der etwa 23400 cm^{-1} unter der Seriengrenze liegt, und ungefähr denselben mittleren Kernabstand wie das He_2^+-Ion besitzt. Hieraus wollen wir zunächst einen Schluß auf die Lage des $(1s\sigma)^2\,(2p\sigma)^2\,^1\Sigma$-Terms des He_2-Moleküls ziehen. Der $(1s\sigma)^2\,(2p\sigma)^2\,^1\Sigma$-Term ist zwar wahrscheinlich nicht stabil, es genügt aber für unsere Zwecke die Energie des diesem He_2-Term entsprechenden Zweizentrensystems bei $r = 1{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm zu kennen. Bei den He_2-Termen, die alle fast denselben mittleren Kernabstand besitzen, ist die Rydbergformel als eine erste Näherung der Elektronenterme brauchbar. In zweiter Näherung liegen tiefe Terme tiefer, als der Rydbergformel entspricht. Andererseits liegen Singuletterme höher als Tripletterme. Wir werden jetzt annehmen, daß beide Fehler sich ungefähr ausgleichen werden, wenn wir den Singulettterm $(1s\sigma)^2\,(2p\sigma)^2\,^1\Sigma$ aus dem Tripletterm $(1s\sigma)^2\,2p\sigma\,3p\sigma\,^3\Sigma$ mit der Rydbergformel extrapolieren und erhalten so einen Wert von 82000 cm^{-1} für den $(1s\sigma)^2\,(2p\sigma)^2\,^1\Sigma$-Term. Beim Einfangen eines $2p\sigma$-Elektrons durch einen $(1s\sigma)^2\,2p\sigma\,^2\Sigma$-Rumpf beim Kernabstand $1{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm werden also 82000 cm^{-1} gewonnen. Obwohl das H_2^+ $2p\sigma\,^2\Sigma$-Ion unstabil ist und der in Betracht kommende Kernabstand größer ($1{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm) ist, wollen wir dieselbe Energie auch für das Einfangen eines $2p\sigma$-Elektrons durch den H_2^+-Rumpf $2p\sigma^2\Sigma$ in Rechnung stellen. Dann liegt im Zweizentrensystem des H_2 der $(2p\sigma)^2\,^1\Sigma$-Term um 82000 minus 72000 cm^{-1} $= 10000$ cm^{-1} tiefer als die Seriengrenze der normalen H_2-Terme. Aus dem Bandenspektrum läßt sich ermitteln, daß der X-Term 22000 cm^{-1}

unter der Seriengrenze liegt. Wenn die Übereinstimmung auch keine gute ist, so erkennt man doch, daß der $(2p\sigma)^2\,{}^1\Sigma$-Term so tief liegt, daß er in das Gebiet der Terme mit dem Rumpf $1s\sigma\,{}^2\Sigma$ fallen kann. Die Abweichung von 12000 cm^{-1} ist bei den vielen unsicheren Annahmen bei der Berechnung möglich.

Weniger gut ist das Resultat der Abschätzung für den $2p\sigma\,3p\sigma\,{}^2\Sigma$-Term. Hier ergibt sich ein Wert der bedeutend über der Seriengrenze der normalen Terme liegt. Berücksichtigt man, daß bei dem K-Term der mittlere Kernabstand $1{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm, bei He_2 aber nur $1{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm ist, so wird verständlich, daß die Abschätzung versagt.

Scheinbar entsteht eine Schwierigkeit, wenn man die Terme X und K in dieselbe Termserie einordnen will. Der Abstand von X und K ist zu klein als daß beide Terme in eine Rydbergserie mit vernünftigen effektiven Quantenzahlen gebracht werden können. Dieses Versagen der Rydbergformel erklärt sich aber sofort durch die Veränderung des Kernabstands ($X = 1{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm, $K = 1{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm).

Wenn man auch das Vorstehende nicht als *Beweis* für die Deutung der Terme X und K als $(2p\sigma)^2\,{}^1\Sigma$ und $2p\sigma\,3p\sigma\,{}^1\Sigma$ ansehen kann, so glaube ich doch gezeigt zu haben, daß diese Deutung nicht wegen der tiefen energetischen Lage von X und K als absurd angesehen werden darf.

Jetzt kann man noch die Frage untersuchen, ob ein $(2p\sigma)^2\,{}^1\Sigma$, der im Zweizentrensystem bei dem bezeichneten Kernabstand von $1{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm die energetische Lage des X-Terms, nämlich 22000 cm^{-1} unter der Seriengrenze, besitzt, auch ein stabiler Molekülterm wäre. Diese Frage ist sofort im positiven Sinne entscheidbar. Da $(2p\sigma)^2\,{}^1\Sigma$ ein gerader Term ist, kann er nur in Atomzustände dissoziieren, die bei der Vereinigung einen ${}^1\Sigma_g$-Term liefern. Zwei normale H-Atome können einen solchen ${}^1\Sigma_g$-Term liefern, der aber schon für den Grundterm des H_2-Moleküls in Anspruch genommen ist. Der nächst höhere Atomzustand, ein normales H-Atom und ein H-Atom auf zweiquantiger Bahn, liegt nur 5—7000 cm^{-1} unter der Seriengrenze der normalen H_2-Terme, also höher sowohl als der X-Term wie auch als der oben berechnete Wert von $(2p\sigma)^2\,{}^1\Sigma$ (10000 cm^{-1}). Wir dürfen also für $(2p\sigma)^2\,{}^1\Sigma$ sicher einen stabilen Term erwarten.

Die vorgeschlagene Deutung der Terme X und K läßt noch einige weitere Beobachtungsdaten verstehen, was zur Stützung der Deutung beiträgt. Betrachten wir die Serie der Terme $2p\sigma np\sigma\,{}^1\Sigma$, deren beiden ersten Glieder ($n = 2, 3$) X und K sind. Die Grenze dieser Serie muß das Ion $H_2^+\,2p\sigma^2\Sigma$ sein. Bekanntlich kann man die Konstanten eines stabilen Molekülions aus den Konstanten einer Serie extrapolieren. Da

das Molekülion $2p\sigma\,^2\Sigma\,H_2^+$ unstabil ist, muß diese Extrapolation für den Kernabstand auf den Wert ∞ führen. Das starke Anwachsen des Kernabstands von X nach K erscheint jetzt recht vernünftig, könnte aber nicht verstanden werden, wenn man die Terme einem Rumpf $1s\sigma\,^2\Sigma$ zuordnen wollte.

Die oben geschilderten Anzeichen von l-Entkopplung, die bei X, K und auch M und N bemerkbar sind, werden bei der vorgeschlagenen Deutung der Terme ebenfalls erklärlich, da ja entkopplungsfähige $p\sigma$-Elektronen vorhanden sind.

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß die Möglichkeit von Termen mit einem $2p\sigma$-Rumpf einige Perspektiven für die Deutung weiterer H_2-Terme eröffnet. So könnte z. B. noch ein $2p\sigma\,2p\pi\,^1\Pi$-Term zur Deutung eines der vielen empirischen Terme im Hauptquantenniveau 3 herangezogen werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir durch ein Stipendium die Möglichkeit zu wissenschaftlicher Arbeit gewährte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz und ihr Zusammenhang mit Prädissoziationserscheinungen.

Von **Louis A. Turner***, zurzeit in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1930.)

Es wird die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichtes quantitativ untersucht. Zur Erregung wurde teilweise monochromatisches Licht (fünf verschiedene Spektrallinien) benutzt, teilweise das spektral zerlegte Licht eines Kohlebogens. Beim Fortschreiten nach kurzen Wellenlängen wurde ein ziemlich schnelles Einsetzen des Auslöschungseffektes und eine allmähliche Wiederabnahme gefunden. Diese Beobachtung führte dazu, die Erscheinung als magnetisch induzierte Prädissoziation (Durchbrechung eines Auswahlverbots für strahlungslose Übergänge im Magnetfeld) zu deuten. Eine Diskussion der möglichen Terme und Übergänge des Jodmoleküls zeigt, daß eine solche Deutung mit der Theorie nicht in Widerspruch steht. Im Zusammenhang damit wird ein Beitrag zur Erklärung der von Norrish gefundenen Erscheinungen der Fluoreszenz und photochemischen Zersetzung von NO_2 gegeben.

Die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz wurde im Jahre 1923 von W. Steubing entdeckt und ist seitdem mehrmals untersucht worden**. Franck und Grotrian*** haben, veranlaßt durch die Ähnlichkeit mit der magnetischen Beeinflussung der Quecksilberfluoreszenz, den Vorschlag gemacht, den Effekt durch eine magnetisch verursachte Dissoziation der angeregten Jodmoleküle zu erklären. Damals war es aber nicht möglich, diese Hypothese theoretisch näher zu präzisieren. Oldenberg hat gezeigt, daß es sich nicht um eine bloße Bevorzugung der Übergänge in stark schwingende und dissoziierte Molekülzustände handeln kann und daß keine Änderung der Absorption des Dampfes, also der Übergangswahrscheinlichkeiten im bekannten Bandensystem, durch das Feld hervorgebracht wird. Trotz der vielen verschiedenen Versuche konnte keine befriedigende Theorie des Effektes gegeben werden. Es schien daher, daß sich vielleicht aus der Untersuchung der Abhängigkeit der Auslöschung von der Wellenlänge des anregenden Lichtes (d. h. von der Energie der angeregten Moleküle) ein Beitrag zur Erklärung des Phänomens ergeben könnte. Die unterschiedliche Auslöschung der verschiedenen Teile

---

* Fellow of the John Simon Guggenheim Memorial Foundation.

** W. Steubing, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1181, 1913; Ann. d. Phys. (4) **58**, 55, 1919 u. **64**, 673, 1921; R. W. Wood u. G. Ribaud, Phil. Mag. (6) **27**, 1009, 1914; Otto Oldenberg, ZS. f. Phys. **57**, 186, 1929.

*** J. Franck u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **6**, 35, 1921.

des Fluoreszenzlichtes bei Anregung mit weißem Licht ist schon von Steubing untersucht worden. Als Resultat ergab sich, daß mit zunehmender Wellenlänge die Größe der Auslöschung abnimmt. Theoretisch auswertbar sind diese Versuche aber wohl kaum, da bei Anregung mit dem kontinuierlichen Spektrum angeregte Moleküle sehr verschiedenen Energieinhalts und sehr verschiedener Verteilung der Energie auf Schwingung und Rotation entstehen. Belichtet man dagegen mit Licht eines schmalen Spektralbereiches, so werden angeregte Moleküle von bestimmter Energie erzeugt. Irgendeine Beeinflussung der Ausstrahlung muß dann eindeutig mit dieser bestimmten Art von Anregungszuständen in Zusammenhang zu bringen sein. Deshalb sind die ersten Versuche mit Licht von verschiedenen starken Spektrallinien ausgeführt worden, um möglichst scharf definierte Anregungszustände zu erhalten.

Anregung mit monochromatischem Licht. Experimentelle Methode. Das Fluoreszenzgefäß war ein einfaches Glasrohr mit einem Durchmesser von 9,5 mm. Das eine Ende war kugelförmig aufgeblasen und diente zur Beobachtung. Es wurde zuerst evakuiert und ausgeheizt, dann wurde etwas Jod hineindestilliert und das Rohr abgeschmolzen. Es wurde dann zwischen den Polschuhen des Magnets (P, Fig. 1) senkrecht montiert, so daß die Kugel nach oben gerichtet war und das untere Ende in ein Wasserbad zur Regulierung des Dampfdruckes hineintauchte. Das Wasserbad hatte bei fast allen Versuchen eine Temperatur von 15° C. Dementsprechend war der Dampfdruck des Jods 0,13 mm. Der mit einem Strom von 6 Amp. betriebene Magnet lieferte ein Feld von 12,500 Gauß bei einem Polabstand von 1 cm. Diese Feldstärke wurde stets benutzt. Die anregende Lichtquelle Q wurde mittels der Linse L_1 auf das Rohr abgebildet. Das nach oben austretende Fluoreszenzlicht wurde von dem Spiegel S_1 in die wagerechte Richtung reflektiert und durch die Linse L_2 auf den Spalt eines lichtstarken Glasspektrographen kleiner Dispersion konzentriert.

Bei Bestrahlung des Joddampfes mit Licht einer einzelnen Spektrallinie erhält man ein Resonanzspektrum*, das aus regelmäßig aufeinanderfolgenden, sehr engen Gruppen von Linien besteht. Eine Auflösung der einzelnen Linien einer Gruppe ließ die geringe Dispersion des Apparates nicht zu. Die einzelnen Gruppen waren jedoch deutlich getrennt. Alle Aufnahmen wurden mit breitem Spalt des Spektrographen gemacht, um breite Linien, die bequem zu photometrieren sind, zu erhalten. Mittels eines Vergleichsprismas wurde gleichzeitig das Spektrum des anregenden

* R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **35**, 236, 1918.

Lichtes aufgenommen, um die Konstanz der Lichtquelle zu kontrollieren und eventuelle Korrekturen wegen Intensitätsänderungen zu ermöglichen.

Es war notwendig, Intensitätsmarken für jede Wellenlänge auf jeder Platte zu haben. Dafür wurde die Hansensche Stufenblendenanordnung* benutzt. Die benutzte Blende war eine photographische Kopie der von von Hippel** beschriebenen Stufenblende. Blende und Linsen waren auf einer optischen Bank senkrecht zur Achse des Spektrographen (S. B., L_3, L_4, Fig. 1) montiert. Mittels des verschiebbaren Spiegels S_2 konnte die Stufenblende statt der Fluoreszenz auf den Spalt abgebildet werden.

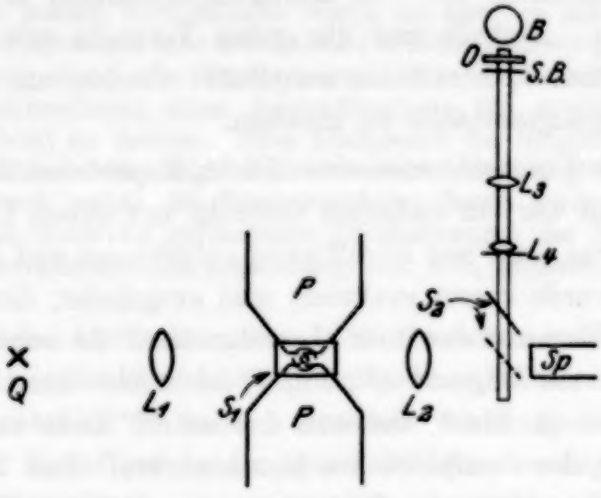


Fig. 1.

Zur Beleuchtung der Stufenblende diente eine gewöhnliche Opalglasglühbirne B mit einer Scheibe von Opalglas O zwischen der Birne und der Blende, um gleichmäßige Beleuchtung zu gewährleisten.

Auf jede Platte wurden Aufnahmen derselben Belichtungszeit der Fluoreszenz mit und ohne Feld und der Stufenblende gemacht. Dann wurden die Schwärzungen mit einem Kochschen Photometer gemessen, eine Schwärzungskurve für die Wellenlänge jeder Fluoreszenzlinie gezeichnet und die Schwärzungen in den Fluoreszenzaufnahmen interpoliert, um die magnetische Schwächung zu bestimmen. Notwendige Korrekturen konnten nach den Schwärzungen im Vergleichsspektrum des anregenden Lichtes gemacht werden.

Lichtquellen. Zur Anregung mit Quecksilberlicht wurde eine ungekühlte Quarzglaslampe von Heraeus benutzt. Die Gleichgewichtswerte der Spannung und des Stromes waren 110 Volt und 2 Amp. Die Linien waren breit

* G. Hansen, ZS. f. Phys. **29**, 356, 1924.
** A. von Hippel, Ann. d. Phys. (4) **80**, 672, 1926.

und deshalb günstig für die Anregung von starker Fluoreszenz. Allerdings ist hierbei die Anregung wegen gleichzeitiger Erzeugung mehrerer Arten angeregter Moleküle (siehe folgende Arbeit) nicht ideal einfach, doch kam die Benutzung einer gekühlten Lampe wegen der langen notwendigen Belichtungszeiten nicht in Frage. Mittels Filtern konnten alle Linien, mit Ausnahme der grünen Linie oder der gelben Linien, ausgeschaltet werden. Mit der 5462-Linie genügten Belichtungszeiten von 15 Minuten. Bei Anregung mit der gelben Linie wurde zur Verkürzung der Belichtungszeiten der Spalt so weit gewählt, daß sich die beiden Resonanzserien überdeckten. Die Beleuchtungsdauer betrug dann etwa eine halbe Stunde. Mit engerem Spalt waren die zwei Fluoreszenzserien zu trennen, aber nur mit längeren Belichtungszeiten zu erhalten.

Die Neonlampe hatte eine geheizte Oxydkathode und wurde mit einem Strom von 2 Amp. betrieben. Die von der gelben Linie 5852 erzeugte Fluoreszenz war in einer halben Stunde zu photographieren.

Zur Anregung möglichst nahe bei der Grenze der kontinuierlichen Absorption (bei 4995 Å) wurde Licht der Cadmiumlinie 5086 Å benutzt. Als Lichtquelle diente die aus Quarzglas bestehende Cadmium-Galliumlampe von Heraeus. Die hiermit angeregte Fluoreszenz war sehr schwach und lag in dem Gebiet geringer Empfindlichkeit der photographischen Platte. Deshalb mußten mit Pinaflavol sensibilisierte Platten benutzt werden. Immerhin waren Belichtungszeiten von mehreren Stunden notwendig, während welcher Zeit die Lampe wegen Destillation des Metalls nicht sehr konstant brannte.

Ergebnisse der Versuche mit monochromatischer Anregung. Bei Anregung mit der grünen Quecksilberlinie waren 15 Stokessche Glieder und ein anti-Stokessches Glied der Resonanzserie auf den Platten zu sehen. Von diesen waren gewöhnlich sechs zu schwach, um genaue Messung zu gestatten. Die Werte der Auslöschung für einzelne Linien zeigten Schwankungen von mehreren Prozent um einen Mittelwert. Durchschnittlich war die magnetische Auslöschung jeder Linie der Serie einschließlich der anti-Stokesschen Linie dieselbe, in Gegensatz zu dem Ergebnis von Steubing, der größere Auslöschung der stärkeren Linien fand. In seinen Versuchen aber wurde nicht jede Platte besonders geeicht und so ist es möglich, daß die Schwärzungen der schwächeren Linien in das Gebiet geringeren Kontrastes fielen. Gleiche Auslöschung aller Serienglieder ist natürlich zu erwarten, wenn der Effekt des Feldes nur in irgendeiner Verminderung der Anzahl der betreffenden angeregten Moleküle besteht. Die

Mittelwerte für das Verhältnis J_m/J_0, Intensität mit Feld durch Intensität ohne Feld, für die drei besten Platten sind 0,60, 0,59 und 0,60.

Zwei Platten mit Anregung mit den gelben Quecksilberlinien bei breitem Spalt (siehe oben) zeigten eine durchschnittliche Auslöschung von den vier ersten Stokesschen Gliedern von 0,91 und 0,89 und eine Auslöschung des ersten anti-Stokesschen Gliedes von 0,88 und 0,88. Auch andere, nicht zur genauen Bestimmung des Absolutwertes geeignete Platten zeigten diesen verhältnismäßigen Unterschied zwischen der Auslöschung des anti-Stokesschen Gliedes und der Stokesschen Glieder. Eine Platte mit engem Spalt (getrennte Resonanzserien der beiden gelben Linien) lieferte die Ergebnisse, daß die Auslöschung für beide Serien dieselbe war, daß die größere Auslöschung des anti-Stokesschen Gliedes in beiden Serien auftrat, und daß die Intensität der mit der 5792,3-Linie angeregten Fluoreszenz zweimal so groß war wie die Intensität bei Anregung mit der 5771,2-Linie, obwohl die Intensitäten der beiden anregenden Linien gleich waren. Ein zweites anti-Stokessches Glied war in jeder Serie vorhanden, aber zu schwach zur Messung.

Mit Anregung durch die Neonlinie 5852,9 war auf zwei Platten für eine anti-Stokessche Linie und zwei Stokessche Linien überhaupt keine Auslöschung festzustellen. Andere Fluoreszenzlinien konnten wegen Überlagerung mit falschem, zerstreuten Licht der anderen starken Neonlinien nicht untersucht werden.

Wegen der oben erwähnten Schwierigkeiten und eines störenden Lichthofes auf den sensibilisierten Platten sind die mit der Cadmiumlampe erhaltenen Ergebnisse nicht sehr genau. Es läßt sich jedoch sagen, daß die magnetische Auslöschung ziemlich sicher geringer als die der mit der grünen Quecksilberlinie erzeugten Fluoreszenz ist. Der Wert dürfte zwischen 0,75 und 1,00 liegen.

Diese Ergebnisse und die Quantenzahlen der entsprechenden angeregten Moleküle, die vorwiegend vorhanden sein müssen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für die Berechnung der Quantenzahlen siehe die folgende Arbeit. Es scheint klar zu sein, daß der Effekt mit dem Wert der Rotationsenergie nicht zusammenhängt. Die Auslöschung ist z. B. für die 5462,2- und 5792,3-Linien stark verschieden, während die J'-Werte dagegen nur wenig verschieden sind. Der Vergleich der Daten für die 5771,2- und 5792,3-Linien zeigt das Umgekehrte. Die Größe des Effektes (kleines J_m/J_0 = großer Effekt) scheint also nur von dem Schwingungszustand abhängig zu sein. Er fängt bei einem v'-Wert von 17 oder 18 an, wird plötzlich viel größer

Tabelle 1.

λ	v'	J'	J_m/J_0
5852,9	17	30,5 oder 26,5	1,00
	15	47,5 „ 40,5	
5792,3	19	44,5, 37,5 und 38,5	0,90
	17	61,5 und 54,5	
	20	169,5	
	15(?)	72,5 oder 65,5	
5771,2	20	68,5 oder 62,5	0,90
	18	80,5 „ 73,5	
	16	93,5 und 86,5	
5462,2	26	35,5, 34,5, 29,5 und 28,5	0,60
	27	85,5 und 80,5	
	28	108,5	
	29	134,5 und 129,5	
5085,9	50	8,5 oder 5,5	0,75—1,00
	51	43,5 „ 39,5	

mit zunehmendem v' und nimmt dann anscheinend mit zunehmendem v' wieder ab. Die rasche Zunahme des Effektes mit wachsendem v' erkennt man auch an der größeren Auslöschung der anti-Stokesschen Glieder in den Serien der gelben Quecksilberlinien, weil die angeregten Moleküle, die die anti-Stokesschen Linien geben, wahrscheinlich ein durchschnittlich höheres v' haben.

Leider gibt es keine Lichtquellen großer Lichtstärke und genügender Unveränderlichkeit während des Betriebes, um eine Fortsetzung dieser Versuche mit dazwischenliegenden Wellenlängen zu ermöglichen. Es wurde versucht, dieselbe Methode bei Anregung durch ein mittels eines Monochromators erhaltenes schmales kontinuierliches Spektralgebiet anzuwenden. Obgleich die Fluoreszenz gut sichtbar war, war das Licht im Fluoreszenzspektrum zu gleichmäßig verteilt und deshalb zu schwach, um Aufnahmen mit möglichen Belichtungszeiten zu bekommen. Deswegen wurde ein anderer Apparat konstruiert, um visuelle Messungen der Auslöschung der so angeregten Fluoreszenz durchzuführen.

Anregung mit kontinuierlichem Licht. Der zweite Apparat ist in Fig. 2 skizziert. Das Licht von einer mit 25 Amp. gespeisten, automatisch regulierten Bogenlampe Q fiel durch die Linse L_1 und den Monochromator auf das Fluoreszenzrohr R_1 zwischen den Polschuhen des Magnets.

Das nach oben ausgestrahlte Fluoreszenzlicht wurde von dem Spiegel S_2 durch das gelbe Filter F zum Auge des Beobachters reflektiert. Ein anderer Teil des Lichtes wurde von dem Spiegel S_2 reflektiert und von der Zylinder-

linse L_2 längs der Achse des zweiten Fluoreszenzrohres R_2 abgebildet. Das Fluoreszenzlicht kam durch ein Loch im Spiegel S_2 zum Auge des Beobachters. Mittels eines verschiebbaren Kragens aus schwarzem Papier K konnte die gesamte Intensität der Fluoreszenz in R_2 je nach der Länge der belichteten Strecke von R_2 geändert werden. In der ersten Annäherung war die Intensität des durch das Loch in S_2 kommenden Lichtes dieser Länge des beleuchteten Teiles des Rohres proportional. Der Spiegel S_2 wurde so gestellt, daß die zwei Fluoreszenzfelder nebeneinander erschienen. Die Farbe des durch das gelbe Wrattenfilter F kommenden Fluoreszenzlichtes war für beide Felder immer beinahe dieselbe, trotz Änderung der Farbe des anregenden Lichtes und der Farbe des totalen Fluoreszenzlichtes in R_2. Ohne Feld und mit 20 mm freier Rohrlänge von R_2 wurden die beiden Fluoreszenzfelder durch Einstellung der Breite des Mono-

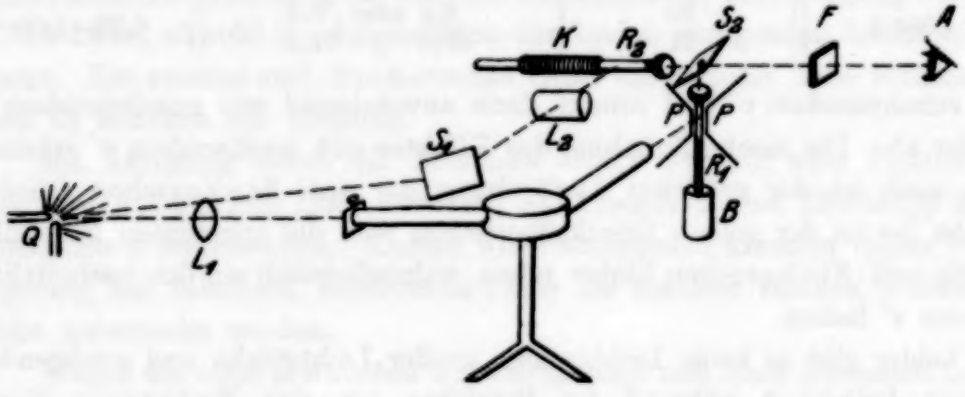


Fig. 2.

chromatorspaltes auf gleiche Intensität gebracht. Dann wurde das Magnetfeld eingeschaltet und durch Verschiebung von K wieder auf gleiche Intensität eingestellt. Das Verhältnis der Längen des beleuchteten Teiles von R_2 wurde als Maß für die Schwächung der Fluoreszenz benutzt. Die Schwankungen der einzelnen Meßwerte waren groß, die Mittelwerte von zehn solchen Ablesungen dagegen waren ziemlich gut reproduzierbar, wie aus dem regelmäßigen Gang der Punkte in Fig. 3 zu erkennen ist. Leider war es aus Intensitätsgründen notwendig, einen breiten Spalt des Monochromators zu benutzen, entsprechend einem Spektralbereich von 50 bis 100 Å! Dadurch wurden alle plötzlichen Änderungen im Verlauf des Effektes mit abnehmender Wellenlänge abgerundet.

Experimentelle Ergebnisse. Die Resultate einer solchen Meßreihe sind in Fig. 3 als Kreuze eingetragen. Als Abszissen sind die Werte der Wellenzahl der Mitte des kontinuierlichen Bereichs aufgetragen. Die Kreise stellen

die früher diskutierten Ergebnisse mit monochromatischer Anregung dar. Die Übereinstimmung der Messungen der beiden Arten bestätigt den Schluß, daß die Auslöschung von der Rotationsenergie nicht wesentlich abhängig ist, da ja bei Anregung mit kontinuierlichem Licht Moleküle mit allen verschiedenen Rotationsenergien angeregt werden. Die Verteilung der angeregten Moleküle auf die verschiedenen Rotationsenergien muß fast unabhängig von der mittleren Wellenlänge des anregenden Lichtes sein. Man kann annehmen, daß bei Anregung mit Licht eines schmalen Spektralbereiches der Abfall der Kurve bei $\nu = 17{,}300\ \mathrm{cm}^{-1}$ viel schroffer sein würde. Weiter geben diese Messungen eine Bestätigung der Abnahme des

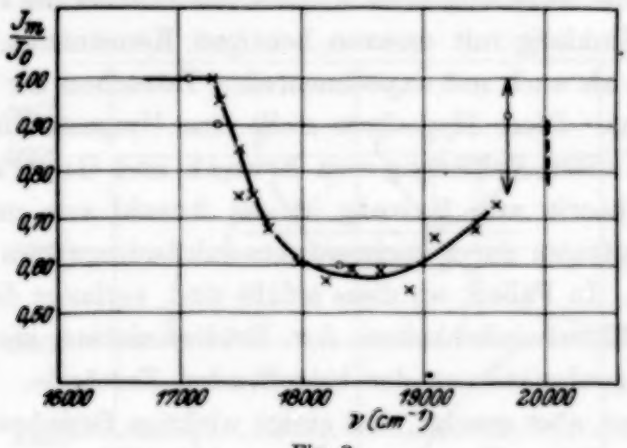


Fig. 3.

Auslöschungseffektes bei noch kürzeren Wellenlängen, die in den Ergebnissen mit Cadmiumanregung angedeutet, aber nicht sicher festgestellt war.

Theorie des Effektes. Besonders auffallend ist das plötzliche Einsetzen des Effektes bei einer bestimmten Schwingungsenergie und erinnert an die ähnliche Erscheinung im Phänomen der Prädissoziation*. Dort handelt es sich um Banden, in denen von einer gewissen Wellenlänge ab die Rotationsstruktur plötzlich verwischt wird. Bei noch weiterem Fortschreiten nach kürzeren Wellenlängen werden die Banden der gleichen Serie allmählich wieder schärfer. Dem entspricht die Wiederabnahme des magnetischen Effektes nach kürzeren Wellenlängen hin. Nach der von Bonhoeffer und Farkas** und Kronig*** vorgeschlagenen und von Kronig theoretisch ausgeführten Erklärung wird die Prädissoziation bekanntlich durch die Verkürzung der Lebensdauer der angeregten Moleküle infolge

* V. Henri, Structure des Molécules; V. Henri u. M. Teves, Nature **114**, 894, 1924.

** K. F. Bonhoeffer u. L. Farkas, ZS. f. phys Chem. **134**, 337, 1927.

*** R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928; **62**, 300, 1930.

der Übergänge zu den im Kontinuum eines anderen Elektronenniveaus liegenden Zuständen verursacht. Diese Verkürzung der Lebensdauer äußert sich nicht nur in der Verwaschenheit des Absorptionsspektrums, sondern auch in einer Schwächung des Emissionsspektrums, die sowohl bei elektrischer Anregung*, als auch in Fluoreszenz** beobachtet worden ist. Diese Schwächung der Fluoreszenz entspricht offenbar genau der hier untersuchten magnetischen Auslöschung. Das Wiederauftreten der Emission bei kurzen Wellen ist bisher allerdings nicht in Fluoreszenz, sondern nur bei elektrischer Anregung beobachtet worden. Es soll nun gezeigt werden, daß die Hypothese, daß die magnetische Auslöschung der Fluoreszenz die Äußerung einer magnetisch induzierten Prädissoziation ist, sowohl im Einklang mit unseren heutigen Kenntnissen der Struktur des Jodmoleküls, als auch mit experimentellen Tatsachen der magnetischen Auslöschung steht. Diese Hypothese stellt eine Umgestaltung und Präzisierung der erwähnten Erklärung von Franck und Grotrian dar.

Nach der Theorie von Kronig ist die Anzahl von möglichen Prädissoziationsübergängen durch mehrere Auswahlbedingungen (siehe unten) stark beschränkt. In Fällen, wo diese erfüllt sind, verlangt die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten der Prädissoziation ziemlich genaue Kenntnis der Eigenfunktionen der betreffenden Zustände. Franck und Sponer*** haben aber gezeigt, daß einige wichtige Beziehungen aus einer einfachen, anschaulichen Theorie abzuleiten sind. Um gewisse Zusammenhänge mit Fluoreszenzerscheinungen klarer hervortreten zu lassen, sei es gestattet, diese Theorie hier in der etwas abgeänderten Form von Herzberg**** kurz zu skizzieren. Nehmen wir an, daß wir angeregte Moleküle in den der Potentialkurve B in Fig. 4 entsprechenden Zuständen haben und daß die verschiedenen Bedingungen erfüllt sind, um Prädissoziationsübergänge zu den der Abstoßungskurve C entsprechenden Zuständen zu gestatten. Für angeregte Moleküle mit der Energie 1 werden aber nach dem Franck-Condonschen Prinzip solche Übergänge wegen des großen notwendigen Sprunges des Kernabstandes ab nur eine geringe Wahrschein-

---

* H. H. van Iddekinge, Nature **125**, 858, 1930. Bonhoeffer u. Farkas, l. c. Steubing hat zwar eine Schwächung des ganzen Bandensystems des Jods bei elektrischer Erregung durch ein transversales Magnetfeld beobachtet. Daß die Schwächung jedoch bei longitudinalem Felde nicht auftrat, macht es wahrscheinlich, daß es sich hier um einen sekundären Effekt handelt.

** R. G. W. Norrish, Journ. of the Chem. Soc. 1929, S. 1611; V. Henri, Nature **125**, 202, 1930; R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 108, 1930.

*** J. Franck u. H. Sponer, Gött. Nachr. 1928.

**** G. Herzberg, ZS. f. Phys. **61**, 604, 1929.

lichkeit haben. Dieses Prinzip besagt, daß bei Übergängen zwischen Elektronenzuständen Kernabstand und Kerngeschwindigkeit sich nur um kleine Beträge ändern. Betrachten wir zunächst ein Molekül im Zustande B mit der Energie 3 und dem Kernabstand g. Seine kinetische Energie wird durch die Strecke gf, den Überschuß der totalen Energie 3 über die potentielle Energie bei diesem Kernabstand dargestellt. Bei demselben Kernabstand im Zustand C mit der totalen Energie 3 aber müßte das Molekül die viel größere kinetische Energie ge besitzen. Der Übergang wird also bei diesem Kernabstand wegen des notwendigen großen Sprunges der kinetischen Energie nicht stattfinden. Er hat eine große Wahrscheinlichkeit nur in der Entfernung d der Überkreuzung der Kurven, weil dort

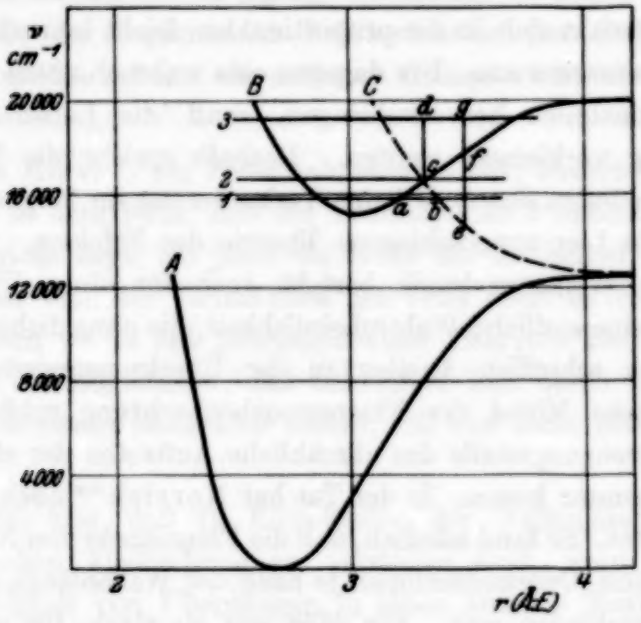


Fig. 4.

die kinetischen Energien cd der beiden Zustände gleich sind. Bei d aber ist diese kinetische Energie um so größer, je höher die Energie 3 ist. Deshalb sind die Geschwindigkeit, die Verweilzeit der Kerne im kritischen Abstand und damit die Wahrscheinlichkeit des Übergangs um so kleiner, je höher 3 liegt. Demgemäß ist die Wahrscheinlichkeit eines Prädissoziationsübergangs am größten für Moleküle, die die Energie 2, die Energie der Überkreuzung der beiden Kurven haben, weil für solche Moleküle die Verweilzeit im Gebiet des kritischen Kernabstandes d am größten ist. Mit zunehmender Energie der Moleküle im Zustand B (abnehmender Wellenlänge des anregenden Lichtes) wird die Lebensdauer der angeregten Moleküle zunächst wenig von solchen Übergängen beeinflußt, dann plötzlich

stark verkleinert (Überkreuzung) und weiterhin nimmt die Verkürzung wieder ab. Wenn die verkürzte Lebensdauer mit der Rotationsperiode vergleichbar wird, tritt die gewöhnliche Prädissoziation auf. Die Fluoreszenz der angeregten Moleküle wird zunächst wenig beeinflußt, dann plötzlich stark ausgelöscht und dann allmählich nimmt die Auslöschung wieder ab, genau wie es bei der magnetischen Auslöschung beobachtet wurde.

Es ist zu beachten, daß die Auslöschung einer Fluoreszenz einen viel empfindlicheren experimentellen Nachweis eines strahlungslosen Übergangs gestattet, als die Verwaschung der Rotationsstruktur der Banden. Die Intensität der Fluoreszenz ist proportional der Konzentration der angeregten Moleküle und damit ihrer Lebensdauer (bei konstanten Übergangswahrscheinlichkeiten der Fluoreszenzübergänge). Eine kleine Verkürzung der Lebensdauer drückt sich in der proportionalen, leicht bemerkbaren Schwächung der Fluoreszenz aus. Um dagegen eine wahrnehmbare Verbreiterung von Absorptionslinien hervorzubringen, muß die Lebensdauer größenordnungsmäßig verkleinert werden. Deshalb spricht die Tatsache, daß die Absorptionslinien des Jods keine Verbreiterung im Magnetfeld zeigen*, nicht gegen die hier vorgeschlagene Theorie des Effektes.

Nach der Wellenmechanik besteht auch für einen Übergang a—b im Zustand 1 eine endliche Wahrscheinlichkeit, die ohne diskontinuierlichen Sprung in den schroffen Anstieg an der Überkreuzungsstelle übergeht. Das empfindliche Mittel der Fluorezsenzbeobachtung müßte also schon vor der Überkreuzungsstelle das allmähliche Auftreten der strahlungslosen Übergänge erkennen lassen. In der Tat hat Norrish** auch diesen Effekt schon beobachtet. Er fand nämlich, daß die Fluoreszenz von NO_2-Molekülen bei Anregung mit Quecksilberlinien je nach der Wellenlänge der benutzten Linie ganz verschieden war. Für 4358 war sie stark, für 4047 schwach, für die 3650-Gruppe kaum wahrnehmbar. Die von ihm gemessenen Quantenausbeuten der photochemischen Zersetzung zeigen den entgegengesetzten Verlauf (4358, 0,000; 4047, 0,74; 3650, 2,10). Henri*** und Mecke**** haben beide das Absorptionsspektrum von NO_2 untersucht und auf den Zusammenhang der vollkommenen Auslöschung der Fluoreszenz bei 3650 Å mit dem von ihnen gefundenen Eintritt der Verwaschung der Bandenstruktur zwischen 3800 und 3700 Å hingewiesen. Mecke vermutet, daß

* R. W. Wood u. G. Ribaud (l. c.) suchten einen Zeemaneffekt und fanden nichts. Eine Verbreiterung wäre als unaufgelöste Aufspaltung zu erklären gewesen.

** R. G. W. Norrish, Journ. Chem. Soc. Lond. 1929, S. 1158.

*** V. Henri, Nature **125**, 202, 1930.

**** R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 108, 1930.

die Zersetzung mit einer Quantenausbeute von 0,74 bei $\lambda = 4047$ Å der Dissoziation von stark schwingenden Molekülen zuzuschreiben ist. Diese schwingenden Moleküle müßten aber eine Schwingungsenergie von 0,2 Volt, den Unterschied zwischen den Größen der Lichtquanten bei 3800 und 4047 Å haben, wenn die Prädissoziation normaler Moleküle bei 3800 Å eintritt. Daß eine genügende Konzentration solcher schwingender Moleküle bei Zimmertemperatur vorhanden sein kann, ist kaum anzunehmen. Sowohl die Schwäche der Fluoreszenz und die Stärke der photochemischen Zersetzung bei 4047 Å, als auch das unscharfe Einsetzen der Verwaschung der Bandenstruktur zwischen 3800 und 3700 Å läßt sich durch die hier angedeutete Möglichkeit von Übergängen unterhalb des Überkreuzungspunktes erklären. Gerade in diesem Falle zeigt sich besonders deutlich, daß die Stelle der beginnenden Prädissoziation (im Gegensatz zu der Auffassung von Mecke) nur einen oberen Grenzwert für die Dissoziationswärme liefert.

Wenn die Kurve C ein Potentialminimum hat, ändern sich diese Verhältnisse nur in dem Falle, daß der Schnittpunkt c unterhalb der Dissoziationsasymptote liegt, die jetzt die Rolle der kritischen Energie spielt. Oberhalb dieser sind die Verhältnisse den oben diskutierten gleich, unterhalb aber haben wir es mit Störungen einer diskreten Reihe von Termen zu tun. Auf die Möglichkeit, daß sich dieser Fall durch plötzliches Aufhören der Fluoreszenz bemerkbar macht, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Es ist also klar, daß die Einzelheiten der Wellenlängenabhängigkeit der magnetischen Auslöschung zu verstehen sind, wenn das Feld die Wahrscheinlichkeit von Übergängen in einen anderen Zustand mit überkreuzender Potentialkurve vergrößert. Wir müssen zunächst die folgenden Fragen überlegen: Welches sind die möglichen Zustände des Jodmoleküls, welches sind die erlaubten Übergänge zwischen ihnen, sind Überkreuzungen der Potentialkurven zu erwarten, und was für einen Einfluß kann ein Magnetfeld haben? Leider ist die Theorie des Jodmoleküls noch nicht weit genug entwickelt worden, um sichere Aussagen über die Potentialkurven aller Zustände zu machen.

In einer neuen Arbeit zeigt Mulliken*, daß nach der Theorie von Wigner und Witmer** die folgenden Zustände des Jodmoleküls bei

---

* R. S. Mulliken, Electronic States in the Visible Halogen Bands, Phys. Rev. **36**, 699, 1930.

** E. Wigner u. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928.

Vereinigung von zwei Atomen in den $^2\varrho_{3/2}$- und $^2P_{1/2}$-Zuständen des tiefsten ^2P-Multipletts des Atoms entstehen:

a) $^2P_{3/2} + {}^2P_{3/2}$ 3_u, 2_g, 2_u, 1_u, 1_g, 1_u, 0_g^+, 0_u^-, 0_g^+, 0_u^-;

b) $^2P_{3/2} + {}^2P_{1/2}$ 2_g, 2_u, 1_g, 1_u, 1_g, 1_u, 0_g^+, 0_u^+, 0_g^-, 0_u^-;

c) $^2P_{1/2} + {}^2P_{1/2}$ 1_u, 0_g^+, 0_u^-.

Die Zahlen beziehen sich auf Werte der Quantenzahl Ω des Drehimpulses längs der Kernverbindungslinie; u, g, $+$, $-$ beziehen sich auf Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen der Zustände. Es ist merkwürdig, daß von diesen 23 Zuständen nur zwei mit Sicherheit bekannt sind, nämlich die beiden stabilen Zustände der bekannten Banden (Kurven A und B, Fig. 4). In Analogie zu dem von Cordes und Sponer* bei den übrigen Halogenen gefundenen instabilen Zustand wird man einen solchen auch für Jod annehmen können. Die Vermutung liegt nahe, daß die unbekannten Zustände größtenteils unstabil sind. Sonst würden noch weitere Spektren bei elektrischer Anregung erscheinen. Weiter zeigt Mulliken, daß höchstwahrscheinlich der normale Zustand der 0_g^+ ($^2P_{3/2} + {}^2P_{3/2}$)-Zustand ist und daß der angeregte Zustand des gewöhnlichen Bandensystems der 0_u^+ ($^2P_{3/2} + {}^2P_{1/2}$)-Zustand ist. Moleküle in diesem Zustand sind paramagnetisch. Danach ist es leichter, das Auftreten von magnetischen Einflüssen zu verstehen, als es nach der früheren Auffassung der Banden als eine ($^1\Sigma$—$^1\Sigma$)-Kombination war. Er weist ferner auf die Tatsache hin, daß bei den im Jodmolekül vorhandenen Kopplungsverhältnissen die üblichen Bezeichnungen $^3\Pi$ usw. nur formale Bedeutung haben. Nur der Wert von Ω behält als Quantenzahl Bedeutung.

Nehmen wir vorläufig an, daß alle von den neun mit dem normalen Zustand zusammenhängenden unbekannten Zuständen [Reihe (a)] Abstoßungskurven haben, die die Kurve B des oberen stabilen Zustandes überkreuzen, und überlegen wir zunächst, ob Prädissoziation ohne Magnetfeld möglich ist. Nach Kronig sind die folgenden fünf Auswahlbedingungen zu erfüllen:

1. $\Delta J = 0$ (Erhaltung des totalen Drehimpulses).

2. Der Drehimpuls der Elektronen um die Kernverbindungslinie ändert sich um 0, ± 1.

3. Gerade Terme können Übergänge nur nach geraden Termen geben (auch $u \longrightarrow u$).

4. Die Multiplizität bleibt ungeändert.

---

* H. Cordes u. H. Sponer, ZS. f. Phys. **63**, 334, 1930.

5. Symmetrische Terme kombinieren nur mit symmetrischen Termen (Antisym. ⟶ Antisym.). (Nur für gleiche Kerne zutreffend.)

Wenn man die Symmetrieeigenschaften der einzelnen Rotationsterme aufschreibt, so stellt es sich heraus, daß unter Berücksichtigung dieser Auswahlregeln* Prädissoziationsübergänge nur zu den Rotationstermen des 1_g ($^2P_{3/2} + {}^2P_{3/2}$)-Zustandes möglich sind. Diese Prädissoziation ist meines Wissens nie beobachtet worden. Es könnte sein, daß die Potentialkurve des 1_g-Zustandes eine Anziehungskurve oder eine so flache Abstoßungskurve ist, daß Überkreuzung nicht stattfindet, oder daß die Prädissoziation nur in dem Teil des Bandensystems auftritt, der nicht mit genügender Dispersion untersucht worden ist.

Es scheint, daß der Einfluß des Magnetfeldes in der Durchbrechung eines Auswahlprinzips bestehen muß. Ein Magnetfeld verändert aber nicht die Symmetrien, worauf die Regeln 3. und 5. beruhen. Eine Änderung des totalen Drehimpulses kann bei strahlungslosen Übergängen nicht stattfinden. Es bleibt nur $\Delta\Omega = 0, \pm 1$. Die Durchbrechung dieser Auswahlregel scheint aber nicht unmöglich, da sie der von Paschen und Back** entdeckten magnetischen Durchbrechung der Regel $\Delta J = 0, \pm 1$ für Strahlungsübergänge in Atomen entspricht. Diese Erscheinung tritt jedoch nur bei Feldern auf, die groß genug sind, um eine Verzerrung der Zeemangebilde (Paschen-Back-Effekt) zu verursachen. Es ist merkwürdig, daß ein Feld, das keine wahrnehmbare Änderung der Energieniveaus (Zeemaneffekt) hervorrufen kann, trotzdem eine Durchbrechung der Auswahlverbote bewirken kann. Auffallend ist es auch, daß bei gewöhnlicher Prädissoziation die Übergangswahrscheinlichkeit nach Kronig dem Quadrat der Rotationsquantenzahl proportional ist, im Gegensatz zur Unabhängigkeit bei der magnetischen Auslöschung. Die Einzelheiten eines möglichen magnetischen Einflusses bedürfen noch eingehender theoretischer Untersuchung.

Wenn wir annehmen, daß das Feld wirklich eine Durchbrechung dieser Regel für strahlungslose Übergänge bewirkt, dann sind Übergänge nach Termen des 2_u-Zustandes möglich. Daß dieser Zustand unstabil ist und daß seine Potentialkurve eine Abstoßungskurve ist, wird, wie erwähnt, nur aus dem Fehlen weiterer Bandenspektren vermutet. Daß eine

---

* Diese Regeln beziehen sich auf den Fall, daß die Projektion des Bahnimpulsvektors (Λ) längs der Kernverbindungslinie gequantelt ist. Regel 2 heißt $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$. Da hier Λ und S keine Bedeutung haben, sind die Regeln 2 und 4 wahrscheinlich durch $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ zu ersetzen.

** F. Paschen u. E. Back, Physica **1**, 261, 1921.

solche Abstoßungskurve die Kurve B schneidet, ist wegen der kleinen Energiedifferenz zwischen der Asymptote der Kurve A des normalen Zustandes und dem tiefsten Punkt der Kurve B sehr wahrscheinlich. Die in Fig. 4 gezeichnete Kurve C ist spiegelbildlich zur Kurve A gezeichnet (d. h. Abstoßungskraft C = Anziehungskraft A). Um den Beginn der Auslöschung bei $\nu = 17{,}300\ \mathrm{cm}^{-1}$ richtig wiederzugeben, müßte sie etwas steiler gezeichnet werden.

Es existiert jedoch noch eine andere mögliche Erklärung der magnetischen Auslöschung, nämlich, daß durch ein Magnetfeld sonst verbotene Strahlungsübergänge von Kurve B nach einer Abstoßungskurve C hervorgerufen werden. Bei Energien kleiner als die des Schnittpunktes werden die Übergänge selten stattfinden, für größere Energien dagegen sehr oft. Es ist hierbei nicht ohne weiteres klar, weshalb die Übergangswahrscheinlichkeit mit zunehmender Energie abklingt.

Übrigens besteht auch die Möglichkeit solcher Übergänge ohne Magnetfeld. Die betreffenden Auswahlprinzipien* sind:

1. $\Delta J = 0, \pm 1$;
2. $\Delta \Omega = 0, \pm 1$;
3. $g \longrightarrow u, \quad u \longrightarrow g$;
4. Sym. $\longrightarrow$ Sym., Antisym. $\longrightarrow$ Antisym.

Vereinbar mit diesen Regeln sind Übergänge vom oberen 0_u^+-Zustand zu den unteren 0_g^+-, 1_u-, 1_u-Zuständen. Der erste gibt nur die gewöhnlichen Banden wieder. Wenn die Kurven der 1_u-Zustände Abstoßungskurven sind, so ist das Vorkommen von solchen Übergängen nicht im Widerspruch mit bekannten experimentellen Tatsachen. Sie würden nämlich kontinuierliche Spektren im noch nicht untersuchten Ultrarot geben, und die bis jetzt angewandten Methoden zum Nachweis von Jodatomen sind nicht empfindlich und zuverlässig genug, um gegen die Entstehung von Jodatomen bei Einstrahlung im Gebiete des diskreten Bandenspektrums zu sprechen. Der magnetische Einfluß kann auch hier in einer Durchbrechung der Regel $\Delta \Omega = 0, \pm 1$ bestehen. So würden Übergänge nach den 2_g- und 3_u-Zuständen stattfinden können. Es könnte auch eine Durchbrechung der Regel $\Delta J = 0, \pm 1$ vorkommen.

Versuche zum Nachweis der Atome ohne und mit Feld sind angefangen worden. Sichere Ergebnisse sind noch nicht erzielt worden. Die Versuche sollen in Princeton fortgesetzt werden.

---

* E. Wigner u. E. E. Witmer, l. c.

Die hier vorgeschlagene Auffassung der Natur der magnetischen Auslöschung steht im Einklang mit der bekannten Tatsache*, daß die Auslöschung für niedrigere Drucke des Joddampfes größer ist. Die Fluoreszenz wird durch Stöße zweiter Art der angeregten Moleküle mit anderen Jodmolekülen ausgelöscht**. Bei höheren Drucken ist die Auslöschung ohne Feld schon so groß, daß die magnetische Auslöschung daneben zurücktritt. Die ausführliche Darstellung der Theorie wird hier unterlassen, weil sie genau der von Badger*** gegebenen Theorie der Auslöschung der Quecksilberfluoreszenz durch ein Gemisch von zwei Gasen entspricht. Das Magnetfeld spielt dabei die Rolle eines zweiten Gases. Bei dieser Auffassung fallen die von Oldenberg hervorgehobenen Schwierigkeiten fort.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Auffassung der magnetischen Auslöschung als einer Äußerung von magnetisch induzierten Übergängen mit oder ohne Strahlung zu unstabilen Zuständen im Einklang mit den Einzelheiten des Effektes ist und in keinem Widerspruch mit den bekannten Tatsachen der Struktur des Jodmoleküls steht. Die genaue Natur der magnetischen Beeinflussung ist aber damit noch nicht endgültig erklärt.

Der John Simon Guggenheim Foundation verdanke ich meinen Aufenthalt in Göttingen. Herrn Prof. Franck, der mir das Problem vorgeschlagen hat, möchte ich für die Aufnahme in sein Institut und für seine ständige Beratung meinen herzlichen Dank aussprechen. Für die Hilfe bei der Herstellung der Stufenblende und die Überlassung einer selbstregulierenden Bogenlampe bin ich Herrn Dr. Ehringhaus sehr verpflichtet. Herr Prof. Mulliken stellte mir freundlicherweise das Manuskript seiner neuen Arbeit über die Halogenbanden zur Verfügung. Herrn Dr. Heitler möchte ich für die Diskussion einiger theoretischer Fragen und Herrn Dr. Kuhn für die Hilfe bei der Abfassung der Arbeit danken.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut der Universität, August 1930.

---

* W. Steubing, l. c.
** R. W. Wood u. W. P. Speas, Phys. ZS. **15**, 317, 1914.
*** Richard M. Badger, ZS. f. Phys. **55**, 56, 1929.

Über die Anregung von Jodfluoreszenz mit monochromatischem Licht.

Von **Louis A. Turner***, zurzeit in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. September 1930.)

Die Berechnung der Quantenzahlen der durch Absorption von Licht irgendeiner bestimmten Wellenlänge erzeugten angeregten Moleküle wird allgemein diskutiert. Die Fälle der Anregung durch Licht der zwei gelben Quecksilberlinien 5771,2 Å und 5792,3 Å, der Neonlinie 5852,5 Å und der Cadmiumlinie 5085,9 Å werden behandelt.

Im Zusammenhang mit Versuchen über die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz (siehe voranstehende Arbeit) entstand die Frage: Welches sind die Werte der Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen von Jodmolekülen, die mit Licht irgendeiner bestimmten Wellenlänge angeregt werden? Da die Beantwortung derselben auch für andere Untersuchungen über Jodfluoreszenz von Bedeutung sein kann, so sei es gestattet, im folgenden für eine Reihe von anregenden Spektrallinien die erhaltenen Ergebnisse mitzuteilen.

Um die Frage genau zu beantworten, müßte man wissen, welche Absorptionslinien in dem sehr schmalen Spektralbereich der anregenden Linie liegen und welches die ihnen entsprechenden Quantenübergänge sind, d. h. man müßte eine genaue und vollkommene Analyse des Bandenspektrums des Jods haben, welche bis jetzt nicht durchgeführt worden ist. Loomis** ist zwar eine solche Analyse der Banden in der Nähe der Quecksilberlinie 5461 Å gelungen und er hat genaue Ergebnisse über die von dieser Linie angeregte Fluoreszenz erhalten. Für Anregung mit anderen Linien kann man aber nur aus der von Mecke*** ausgeführten Messung und Analyse der Bandenkanten, und mit Konstanten des Jodmoleküls, die aus der zitierten Arbeit von Loomis abzuleiten sind, das Bandenspektrum näherungsweise berechnen, um die möglichen Quantenübergänge festzustellen. Die Ungenauigkeit der so berechneten Wellenlängen ist jedoch größer als die Breite einer anregenden Spektrallinie. Deshalb ist es nicht möglich, genau zu sagen, welche Absorptionslinien im schmalen Spektralbereich der anregenden Linie liegen. Trotzdem lassen sich gewisse Aussagen über die wahrscheinlichen angeregten Niveaus machen.

---

* Fellow of the John Simon Guggenheim Memorial Foundation.

** F. W. Loomis, Phys. Rev. (2) **29**, 112, 1927.

*** R. Mecke, Ann. d. Phys. (4) **71**, 104, 1923.

Die Jodbanden sind nach Rot hin abschattiert. Eine beliebige Spektrallinie kann also möglicherweise mit einer Linie von jeder Bande übereinstimmen, deren Kante auf der kurzwelligen Seite der gegebenen Linie liegt. Praktisch aber kommen meistens nur diejenigen Banden in Frage, deren Kanten nicht sehr weit von der gegebenen Linie liegen, weil mit zunehmendem Abstand von der Kante sowohl die Liniendichte wie die Linienintensität in den Banden abnehmen. Die Rechnung ist in folgender Weise durchzuführen: Wie Loomis* gezeigt hat, sind die Linien der Jodbanden, die nicht zu weit von den Kanten liegen, durch die einfache Formel (1) darzustellen:

$$\nu = \nu_0 - B'' \pm 2\,B''J' + CJ'^2. \tag{1}$$

Es ist aber hier zweckmäßig, das Doppelzeichen wegzulassen und negative Werte von J' den Linien des P-Zweiges zuzuordnen. Die Kante der Bande liegt bei $d\nu/dJ' = 0$. Für die Kante ist demgemäß J' gleich $-B''/C$ und die Wellenzahl der Kante ν_k gleich $\nu_0 - B'' - B''^2/C$. Daraus erhält man:

$$\nu - \nu_k = B''^2/C + 2\,B''J' + CJ'^2, \tag{2}$$

die Auflösung nach J' ergibt:

$$J' = \frac{\pm\sqrt{(+C)\,(\nu - \nu_k)} + B''}{-C}. \tag{3}$$

Für jeden Abstand von der Kante $\nu_k - \nu$ gibt es danach zwei Werte von J', meistens einen positiven und einen negativen, dem R- bzw. P-Zweig der Bande angehörend. Der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Linien eines Zweiges ist

$$\delta\nu = \nu\,(J'+1) - \nu\,(J) = 2\,B'' + (2\,J'+1)\,C.$$

Die Emission liefert ein Resonanzdublett, für dessen Dublettabstand man den Wert $\Delta\nu = -4\,B''\,(v'')\cdot J'$ findet, wenn man negative Werte von J' zur Darstellung von Linien im P-Zweig gebraucht und negative Werte von $\Delta\nu$ bedeuten sollen, daß die zweite Linie des Resonanzdubletts eine kleinere Frequenz als die der anregenden Linie hat.

---

* F. W. Loomis, l. c., Fußnote 14. Über eine eingehende Diskussion der Theorie dieser Jodfluoreszenz siehe Molecular Spectra in Gases, Bull. Nat. Res. Counc. **57**, Kap. VI (auch von Loomis). Hier werden die im „Report on Rotation for Spectra of Diatomic Molecules" von R. S. Mulliken vorgeschlagenen Bezeichnungen benutzt (v = Schwingungsquantenzahl, J = Laufzahl des Rotationszustandes = Quantenzahl + $^1/_2$).

Um einen Wert von J' für Anregung mit Licht von der Wellenzahl ν zu berechnen, muß man die Wellenzahl der Kante und die beiden Konstanten B'' und C kennen. Die Konstanten B'' und C sind aus den Angaben von Loomis zu berechnen. Es ist $C = B' - B''$, deshalb braucht man die Konstanten B'' und B' für alle die betreffenden Schwingungszustände. Nach der bekannten Theorie der Bandenspektren haben wir

$$B''(v'') = B''(o) - \alpha'' v'', \tag{4a}$$

$$B'(v') = B'(o) - \alpha' v'. \tag{4b}$$

Aus der Analyse der (7,4)-, (8,4)-, (7,5)- und (8,5)-Banden hat Loomis $\alpha' = 0{,}00017$, $\alpha'' = 0{,}00012$ und Werte für C berechnet. Aus der genauen Analyse der (29,0)-Bande ergab sich $B''(o) = 0{,}037300$, und mit diesen Daten nach den Beziehungen (4) der Wert $B'(5) = 0{,}02826$. Alle anderen Werte von B'' und B' sind in ähnlicher Weise zu berechnen. Leider aber scheint die einfache lineare Formel (4b) nicht hinreichend genau zur Darstellung aller dieser Ergebnisse zu sein, was meines Wissens noch nicht beachtet worden ist. Aus der Analyse der (29,0)-Bande bekam Loomis den Wert $B'(29) = 0{,}023368$. Nach (4b) soll $B'(5) - B'(29)$ gleich $24\,\alpha'$ sein. Der so berechnete Wert von $\alpha' = 0{,}00020$ stimmt nicht mit dem obigen Wert überein. Anscheinend ist die Formel (4b) zu einfach und durch ein quadratisches Glied zu verallgemeinern. Eine derartige Formel, die alle Ergebnisse von Loomis darstellt, ist

$$B'(v') = 0{,}029064 - 0{,}0001538\,v' - 0{,}00000147\,v'^2. \tag{5}$$

Die in den folgenden Rechnungen benutzten Werte von $B'(v')$ sind nach dieser Formel berechnet worden.

Tabelle 1.

$\lambda_{vac} = 5462{,}22$ Å. $\nu = 18\,307{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$.

ν_k	v'	v''	J' berechnet +	J' berechnet −	J' beobachtet +	J' beobachtet −
18 320,9	26	0	34,6	29,0	34,6	29,0
18 400,2	27	0	85,9	80,4	85,8	80,3
18 478,2	28	0	114,2	108,8	113,9	108,5
18 553,3	29	0	135,4	130,0	134,6	129,4

Um die Zuverlässigkeit der Rechnung zu prüfen, ist sie für die von Loomis genau untersuchte Bande in der Nähe der Quecksilberlinie 5461 Å ausgeführt worden. Tabelle 1 stellt die Ergebnisse dar. Die „beobachteten"

Werte für die Mitte der Linie sind aus der Fig. 5 in der zitierten Arbeit von Loomis geschätzt worden. Es scheint, daß die Rechnung für die höheren Quantenzahlen etwas zu große Werte von J' ergibt, da die größte Abweichung im Falle der 29,0-Bande auftritt, für welche die Konstanten genau bekannt sind. Der Fehler stammt ohne Zweifel aus der Vernachlässigung eines kubischen Gliedes, das nach Loomis der Gleichung (1) hinzuzufügen ist. In den folgenden Tabellen sind deshalb die höheren Werte von J' um 1 bis 2 Einheiten zu groß, was jedoch die allgemeinen Schlüsse nicht wesentlich beeinflußt.

Tabelle 2 gibt die Rechnungen für Anregung mit Licht der gelben Quecksilberlinie 5771,2 wieder. Die Werte von ν_k mit Sternchen gekennzeichnet, sind Banden, die von Mecke nicht beobachtet, aber mit der Meckeschen Formel berechnet worden sind†. $\delta\nu$ ist der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Linien des P-Zweiges (beinahe derselbe Wert gilt für den R-Zweig). Die $\Delta\nu$-Werte sind Dublettdifferenzen im nullten Glied der Resonanzserien.

Tabelle 2.

$\lambda = 5771{,}2. \quad \nu = 17\,327{,}4.$

ν_k	v'	v''	J'		$\delta\nu$	$\Delta\nu$	
			R	P		−	+
17 377,1	20	2	68,6	62,2	1,44	10,3	9,2
399,7	18	1	80,3	73,8	1,66	11,9	10,9
416,5*	16	0	93,5	86,8	1,90	13,9	12,8
467,7*	21	2	111,9	105,6	2,50	16,6	15,7
495,1	19	1	123,2	116,8	2,76	18,3	17,4
515,5*	17	0	132,9	126,3	2,91	19,8	18,8
557,2*	22	2	141,0	134,9	3,32	20,9	20,0
589,0	20	1	152,0	145,7	3,42	22,6	21,6
612,0	18	0	160,9	154,4	3,61	24,0	23,0
679,7	21	1	174,5	168,3	4,06	25,9	24,8
708,2	19	0	184,0	177,6	4,21	27,4	26,4

Man sieht, daß der kleinste mögliche Wert der Schwingungsquantenzahl des angeregten Moleküls 16 beträgt und der der Rotationsquantenzahl 62. Warfield†† hat die Fluoreszenz der beiden gelben Quecksilberlinien untersucht und die Dubletts gemessen. Er fand, daß die Dubletts in der von dieser Linie ($\lambda = 5771{,}2$) angeregten Serie Differenzen von -14 haben. Vergleich mit Tabelle 2 zeigt, daß diese einer Anregung in dem

† Mit der richtigen Normierung von v' und v'' ist die Formel von Loomis gegeben worden.

†† C. N. Warfield, Phys. Rev. **31**, 39, 1928.

R-Zweig der (16,0)-Bande entsprechen müssen. Es traten keine anti-Stokesschen Glieder der Serie auf, was mit dieser Zuordnung zu einer Bande mit $v'' = 0$ übereinstimmt. Zur Anregung benutzte Warfield Cooper-Hewitt-Lampen, die nach Wood* schmale Linien ausstrahlen. Anscheinend stimmt die Frequenz dieser schmalen Linie nur mit der der Linie in der (16,0)-Bande überein und ergibt Anregung, obwohl die Absorptionswahrscheinlichkeit in dieser Bande so klein ist, daß die Kante von Mecke nicht beobachtet worden ist.

Wood und Kimura** untersuchten die mit einer heißen Quarz-Quecksilberlampe angeregte Fluoreszenz und fanden komplizierte Gruppen

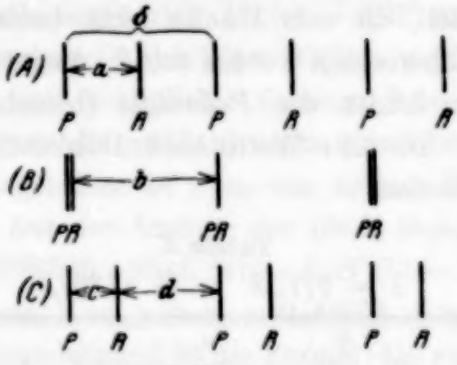


Fig. 1.

von Linien. Zusammengehörende Serien von Dubletts sind aber nicht sicher zu erkennen, mit Ausnahme der oben diskutierten Serie von Warfield.

Man kann aber auf folgende Weise zeigen, daß mit Licht einer heißen Lampe Anregung in den (20,2)- und (18,1)-Banden ziemlich sicher zu erwarten ist. Nach den Versuchen von Wood hat die grüne Linie der heißen Lampe eine Breite von 1,3 Wellenzahlen. Es ist zu vermuten, daß die gelben Linien etwa dieselbe Breite haben werden. Da der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Linien in jedem Zweige der (20,2)-Bande ungefähr 1,5 beträgt, ist es schon sehr wahrscheinlich, daß eine Linie jedes Zweiges mit der anregenden Linie übereinstimmen wird. Außerdem ist noch zu berücksichtigen, daß durch Überlagerung der beiden Zweige die Abstände der Linien im allgemeinen kleiner sind als die Abstände zwischen den Linien eines einzelnen Zweiges. Wenn die Differenzen der Absolutwerte der berechneten J' ungefähr halbzahlig sind, wie z. B. in der (18,1)-Bande, dann entsteht das Bild der Fig. 1 A; die Linien des einen Zweiges liegen

* R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **35**, 236, 1918.
** R. W. Wood u. M. Kimura, ebenda (6) **35**, 252, 1918.

in der Mitte zwischen den Linien des anderen Zweiges. In diesem Falle ist der Abstand zwischen zwei Absorptionslinien nur $a = \delta/2$. Wenn dagegen die Differenz ganzzahlig ist, fallen die Linien der beiden Zweige beinahe aufeinander, und die Größe der Strecken ohne Linien (b, Fig. 1 B) ist beinahe gleich $\delta\,\nu$. Es lohnt sich, diese Beziehung hier zu berücksichtigen, weil diese gegenseitige Verschiebung der beiden Zweige viel sicherer feststellbar ist als die absoluten Werte der Rotationsquantenzahlen. Eine Abschätzung zeigt, daß die Unsicherheit der B'-Werte zwar die absoluten Werte von J' um einige Einheiten fälschen kann, daß sie dagegen in die erwähnten $(|J'_R| - |J'_P|)$-Werte nur eine Unsicherheit von höchstens 0,1 hineinbringt. Danach können wir schließen, daß mit einer Linie der Breite 1,3 wenigstens eine Linie in der (20,2)-Bande sicher anzuregen ist, weil die größte Entfernung zwischen Linien in dem betreffenden Gebiet (*d*, Fig. 1 C) gleich $0{,}6 \cdot 1{,}44 = 0{,}9$ ist. Sicher wird auch wenigstens eine Linie der (18,1)-Bande angeregt werden, weil die Entfernung der Linien hier gleich $0{,}5 \cdot 1{,}66 = 0{,}8$ ist. Weiterhin ist die Anregung von zwei Linien in der (16,0)-Bande zu erwarten, weil eine Linie schon mit der schmalen Linie der kühlen Lampe, d. h. mit der Mitte der verbreiterten Linie zusammenfällt und die Entfernung der nächstliegenden Linie des anderen Zweiges (*c*, Fig. 1 C) gleich $0{,}3 \cdot 1{,}90 = 0{,}6$ ist, welcher Betrag weniger als die Hälfte der Breite der breiten Linie ist. Für die anderen Banden gibt die entsprechende Abschätzung der Liniendichte, daß mit einer Anregung nicht sicher zu rechnen ist. Die Wahrscheinlichkeit dafür nimmt mit zunehmender Wellenzahl der Kante ab, sowohl wegen Zunahme der Linienabstände, als auch wegen der Abnahme der Anzahl von absorptionsfähigen Molekülen mit höheren Rotationsenergien*. Zusammenfassend kann man sagen, daß bei Anregung mit der verbreiterten Linie 5771,2 Å Linien in den (20,1)- und (18,1)-Banden mit Rotationsquantenzahlen von wenigstens 62,5 und 73,5 sicher angeregt werden. Außerdem werden zwei Linien in der (16,0)-Bande mit J' gleich 93,5 und 86,5 angeregt. Ferner findet wahrscheinlich Anregung von Linien in Banden mit nicht wesentlich größeren v', aber erheblich größerem J' statt. Tatsächlich sind zwei anti-Stokessche Glieder der Resonanzserie auf meinen Platten vorhanden, welche bei Anregung von Molekülen mit $v'' = 2$ zu erwarten sind.

Tabelle 3 stellt die ähnlichen Rechnungen für die Anregung mit Licht der Quecksilberlinie 5792,3 Å dar. Warfield hat weiterhin die durch diese

* Für T, gleich 17° C, hat die Maxwellsche Temperaturverteilung ihr Maximum bei $J' = 52$. Die relativen Häufigkeiten des 10., 25., 50., 100. und 150. Rotationszustandes sind 0,03, 0,7, 1,0, 0,5 und 0,08.

Linie mit einer gekühlten Lampe angeregten Fluoreszenzdubletts gemessen. Er fand Dublettdifferenzen im nullten Glied von Größen —6,8, —9,8 und —24,9. Tabelle 3 zeigt, daß diese Abstände einer Anregung in den R-Zweigen der (19,2)-, (17,1)- und (20,1)-Banden eindeutig zuzuordnen sind. Man kann zeigen, daß diese Zuordnung auch nicht durch die Unsicherheit der B'-Werte beeinflußt wird. Warfield hat zwar auf etwas anderer Grundlage dieselbe Zuordnung gegeben und dann durch eine ähnliche Überlegung die Abstände der anregenden Linie von den Kanten näherungsweise berechnet. Im Falle des Dubletts mit der Differenz —24,9 war die Übereinstimmung nicht befriedigend, was jedoch auf einem Rechenfehler beruht. Für die aus der gemessenen Dublettdifferenz berechnete Rotationsquantenzahl J'' ergibt sich 167 statt 177.

Tabelle 3.

$\lambda = 5792{,}3$ Å. $\nu = 17\,264{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}$.

ν_k	v'	v''	J'		$\delta\nu$	$\Delta\nu$	
			R	P		—	+
17 284,0	19	2	44,6	38,1	0,94	6,6	5,7
302,5	17	1	61,6	54,9	1,29	9,2	8,2
315,7*	15	0	72,2	65,3	1,48	10,8	9,8
377,1	20	2	101,8	95,4	2,28	15,1	14,1
399,7	18	1	112,3	105,8	2,47	16,7	15,8
416,5*	16	0	120,8	114,1	2,58	18,0	17,0
467,7*	21	2	134,0	127,7	3,12	19,8	18,9
495,1	19	1	145,0	138,6	3,26	21,5	20,6
515,5*	17	0	153,0	146,4	3,37	22,8	21,8
557,2*	22	2	158,9	152,8	3,76	23,6	22,6
589,0	20	1	169,1	162,8	3,89	25,1	24,2
612,1	18	0	177,5	171,0	3,91	26,4	25,5

Ähnliche Überlegungen, wie die für die 5771,2-Linie ausgeführten, zeigen, daß mit einer heißen Lampe und einer anregenden Linie der Breite 1,3 noch zwei Linien in der (19,2)-Bande und noch eine in der (17,1)-Bande angeregt werden müssen [(19,2), Fig. 1 A, $a = 0{,}5 < {}^{1,3}/_{2}$. (17,1), Fig. 1 C, $c = 0{,}3 < {}^{1,3}/_{2}$], weil in jeder Bande schon eine Linie mit einer schmalen Linie angeregt wird. Zwischen Linien in der (15,0)-Bande sind die größeren Abstände (d, Fig. 1 C) $0{,}9 \cdot 1{,}48 = 1{,}4$, was größer als die Linienbreite 1,3 ist. Überlagerung einer Absorptionslinie ist sehr wahrscheinlich, aber nicht sicher. Auch wenn Übereinstimmung vorkommt, sollte die Anregung klein sein, weil keine (v', 0)-Bande mit $v' < 18$ von Mecke gefunden worden ist und nach dem Franck-Condonschen Prinzip † die Übergangs-

† E. U. Condon, Phys. Rev. (2) **32**, 858, 1928.

wahrscheinlichkeit mit abnehmendem v' abnimmt. Deshalb wird hier die Absorption wahrscheinlich sogar bei Übereinstimmung der Frequenz kleiner als in der (16,0)-Bande mit der 5771,2-Linie werden. Weitere Anregung von Linien in anderen Banden ist zu erwarten, aber nicht genau vorauszusagen. Das Ergebnis ist also, daß die breite 5792,3-Linie angeregte Moleküle von v'-Werten 19,17 und 20 und entsprechende J'-Werte 44,5, 37,5 und 38,5, 61,5 und 54,5 und 169,5 erzeugen muß. Der größeren Anzahl von Absorptionsmöglichkeiten in diesem Falle entspricht das experimentelle Ergebnis, daß bei Anregung mit der heißen Lampe die Intensität der Fluoreszenzlinien der 5792,3-Linie ungefähr zweimal so groß wie die Intensität der Fluoreszenzlinien der 5771,2-Linie ist, obwohl die beiden anregenden Linien gleiche Intensität haben.

Tabelle 4.

$\lambda = 5852{,}5\,\text{Å}$. $\nu = 1782{,}0\,\text{cm}^{-1}$.

ν_k	v'	v''	J'		$\delta\nu$	$\Delta\nu$	
			R	P		−	+
17 090,4	17	2	30,3	23,6	0,58	4,5	3,5
103,4	15	1	48,0	41,1	0,96	7,1	6,1
108,5*	13	0	54,0	46,9	1,04	8,0	7,0

Tabelle 4 gibt die Daten für Anregung mit der Neonlinie 5852,3 Å. Die Rechnungen sind weniger vollkommen durchgeführt worden, weil die Dublettdifferenzen und die Breite der Neonlinie nicht bekannt sind. Der kleinste mögliche Wert der oberen Schwingungsquantenzahl ist 13, aber Absorption in der (13,0)-Bande ist aus dem oben erwähnten Grunde sehr unwahrscheinlich. Die stärkste Absorption ist in den (17,2)- und (15,1)-Banden zu erwarten. Die beobachtete Resonanzserie hatte ein anti-Stokessches Glied.

Tabelle 5.

$\lambda = 5085{,}9\,\text{Å}$. $\nu = 19\,656{,}8\,\text{cm}^{-1}$.

ν_k	v'	v''	J'		$\delta\nu$	$\Delta\nu$	
			R	P		−	+
19 657,8	50	0	9,0	5,2	0,25	1,4	0,8
691,3	51	0	43,5	39,8	1,63	6,5	5,9
719,1	52	0	57,4	53,7	2,22	8,5	8,0

Die Tabelle 5 enthält die Resultate für Anregung mit der Cadmiumlinie 5085,9 Å. Am wahrscheinlichsten ist die Frequenzübereinstimmung mit einer Linie der (50,0)-Bande, aber die entsprechenden J'-Werte sind so klein (9,5 und 5,5), daß nur wenige absorptionsfähige Moleküle zu erwarten sind. In der (51,0)-Bande ist Absorption zu erwarten. Vielleicht deutet die extreme Schwäche der mit der Cadmiumlampe angeregten Fluoreszenz darauf hin, daß nur Anregung in der (50,0)-Bande stattfindet.

Alle diese Ergebnisse über die wahrscheinlichsten v'- und J'-Werte der angeregten Moleküle sind in Tabelle 1 des vorangehenden Artikels zusammengestellt worden.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut der Universität, August 1930

Die Beeinflussung der lichtelektrischen Eigenschaften des Cäsiums durch Adsorption an Salzschichten.

Von **J. H. de Boer** und **M. C. Teves** in Eindhoven.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1930.)

Es werden Adsorptionsversuche von Alkalimetallen an sublimierten, dünnen Salzschichten beschrieben. Die optischen Eigenschaften dieser Metalle werden durchaus verändert und sind von der Natur der Unterlage abhängig. Mit CaF_2 und BaF_2 als Unterlage wird die photoelektrische Empfindlichkeit des in einer monoatomaren Schicht adsorbierten Cäsiums von $0{,}17 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen auf $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen gesteigert. Mehratomare Cäsiumschichten haben wieder eine kleinere Empfindlichkeit, während zu gleicher Zeit die Grenzwellenlänge weiter nach Violett liegt. Cs_2O als Unterlage gibt eine sehr hohe Empfindlichkeit ($12 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen). Die Rotgrenze liegt bei 11500 Å, die Photoemission hat ein Maximum bei 6070 Å. Beide Werte sind durch die Adsorption also stark nach Rot verschoben.

§ 1. Adsorption durch Polarisation. Vor einiger Zeit wurden Versuche beschrieben über die Adsorption von Jod an Salzschichten. Das Bild, das man sich von dieser Adsorption machen muß, ist folgendes.

Die Oberflächenionen der Salzschicht bewirken eine elektrische Polarisation in den Jodmolekülen, welche aus der Gasphase auf sie treffen. Die in den Jodmolekülen entstandenen Dipole werden von den Ionen des Salzgitters angezogen und es entsteht eine adsorbierte Jodschicht*. Die Dipole dieser ersten Schicht induzieren ihrerseits wieder Dipole in einer zweiten adsorbierten Schicht, diese wieder in einer dritten usw.

Auf Grund dieses Bildes konnte die folgende Formel für die Adsorptionsisotherme hergeleitet werden**:

$$\ln \frac{p}{K_3 p_0} = K_2 \cdot K_1^n, \tag{1}$$

welche Formel die experimentell bestimmten Isothermen sehr gut wiedergibt.

Diese Vorstellung vom Adsorptionsmechanismus läßt erwarten, daß alle diejenigen Moleküle, welche gut polarisierbar sind, von einem Salzgitter adsorbiert werden müssen. Da den Alkaliatomen, besonders den Cäsiumatomen, eine große Polarisierbarkeit zugeschrieben werden muß, haben wir mit diesen Metallen einige Adsorptionsversuche angestellt. Dabei hat sich herausgestellt, daß diese Metalle in der Tat sich noch viel

---

* J. H. de Boer, Physica **8**, 145, 1928; Proc. Roy. Acad. Amsterdam **31**, 906, 1928.

** J. H. de Boer u. C. Zwikker, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 407, 1929.

besser und zu größeren Schichtdicken als Jod adsorbieren lassen. Vorläufige Versuche in Zusammenarbeit mit Dr. C. J. Dippel haben schon ergeben, daß auch hier der charakteristische Anstieg der adsorbierten Menge, wenn der Druck im Adsorptionsgefäß dem Sättigungsdruck des Alkalimetalls sich nähert, stattfindet. Die Resultate dieser Messungen werden später veröffentlicht werden.

§ 2. Die Veränderung der Lichtabsorption von Cäsium durch Adsorption. Bei den Adsorptionsversuchen mit Jod war es auffallend, daß die Farbe der an Calciumfluorid adsorbierten Jodschicht braun war. Die Polarisation des Jods durch die Ionen der Calciumfluoridschicht hat eine Verschiebung der Lichtadsorption nach der violetten Seite des Spektrums zur Folge. Eine noch größere Violettverschiebung gibt Bariumfluorid, weshalb die Farbe der adsorbierten Jodschicht auf dieser Unterlage gelb, hingegen auf Calciumfluorid braun ist.

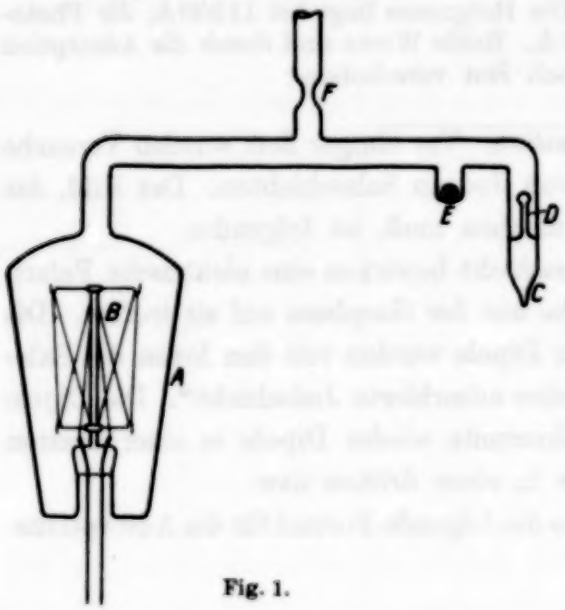


Fig. 1.

Auch bei den Alkalimetallen ist die Farbe der adsorbierten Schicht durch die Wahl der Unterlage bedingt. Besonders schöne Farben haben wir bei der Adsorption von Cäsium gefunden, was wir jetzt an der Hand von einigen Versuchen näher beschreiben werden.

In einem Glasgefäß A, wie in Fig. 1 angegeben, ist ein mit einer alkoholischen Calciumfluoridsuspension bespritztes Metallfadenlampengestell B eingeschmolzen. In C befindet sich etwas Cäsium, das von A abgeschlossen ist durch eine Durchstoßkapillare D. Der Apparat wird durch F evakuiert, während A auf 400° C erwärmt wird.

Nach dem Evakuieren wird das Calciumfluorid durch Erhitzen des Fadensystems nach der Innenseite der Glaswand von A sublimiert, wo es eine unsichtbare Schicht bildet, welche, wenn man eine genügend große Salzmenge sublimiert hat, durch Interferenzfarben erkannt werden kann. Die Dicke dieser Schicht ist einige Zehntel μ. Nachdem nun der Apparat bei F von der Pumpe abgeschmolzen ist, wird mittels der sich bei E befindenden Eisenkugel die Kapillare D durchgestoßen und so die Verbindung

zwischen dem Cäsium und *A* zustande gebracht. Wird nun *A* auf Zimmertemperatur und das Cäsium etwas kälter gehalten, so daß keine Sublimation des letzteren stattfinden kann, so sieht man nach einigen Stunden, wie das Cäsium mit schöner tiefblauer Farbe auf das Calciumfluorid adsorbiert wird. Im violetten Gebiet ist diese adsorbierte Schicht gut durchlässig, nach größeren Wellenlängen steigt die Lichtabsorption stark an, um von 4800 Å an ziemlich konstant zu werden. Außerhalb dem violetten und blauen Teil des Spektrums wird das gesamte sichtbare Licht stark absorbiert.

Nimmt man statt CaF_2 ein anderes Fluorid, z. B. BaF_2 oder NaF, so erhält man ebenfalls schöne blaue Schichten, nur hat in diesen Fällen die Farbe einen Stich ins Rötliche. Die Lichtabsorptionskurve für Cäsium auf BaF_2 ist der auf CaF_2 sehr ähnlich.

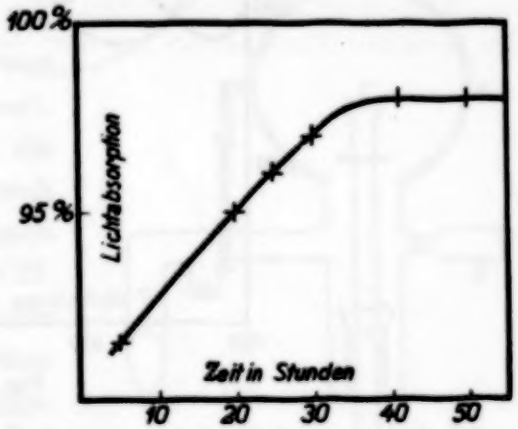


Fig. 2.

Bei längerem Stehen nimmt die adsorbierte Menge zu [natürlich bis Sättigung eintritt, welches durch Formel (1) gegeben ist], was sich durch erhöhte Lichtabsorption bemerkbar macht.

In Fig. 2 sind die gemessenen Absorptionswerte in der Nähe des Maximums der Lichtabsorption als Funktion der Zeit, also als Funktion der zunehmenden adsorbierten Schichtdicke, angegeben. Die isotherme Gleichgewichtseinstellung ist unter diesen Umständen (Temperatur des Cäsiums etwas niedriger als Zimmertemperatur) erst nach etwa zwei Tagen erreicht.

Leider ist bei diesen Fluoriden die Lichtabsorptionskurve des adsorbierten Cäsiums zu wenig charakteristisch, um die Abhängigkeit der Lage des Maximums von der Schichtdicke zu verfolgen. Eine derartige Abhängigkeit läßt sich aber schön zeigen bei NaCl als Unterlage. Die Farbe der adsorbierten Cäsiumschicht ist ganz anders als bei der Adsorption an Fluoridschichten, nämlich grau. Die Absorption ist im ganzen sichtbaren Gebiet recht erheblich, nur mit einem ausgesprochenen Maximum, welches abhängig ist von der Schichtdicke des Cäsiums und zwischen 5800 Å und 4800 Å liegt. In Fig. 3 stellt Kurve *A* das Lichtabsorptionsspektrum von Cäsium auf einer NaCl-Schicht vor, wenige Stunden, nachdem die Verbindung zwischen dem Cäsiumbehälter und dem anderen Teil des Apparats zustande gekommen war. Kurve *B* gibt die Messung am selben

Apparat zwei Tage später, während Kurve *C* nach einigen Wochen aufgenommen wurde. Die Ordinaten geben die Absorptionskoeffizienten in willkürlichen Einheiten, da die Schichtdicke nicht bekannt ist.

Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich also die Absorptionskurve nach kürzeren Wellenlängen. Später hoffen wir auf diese Frage

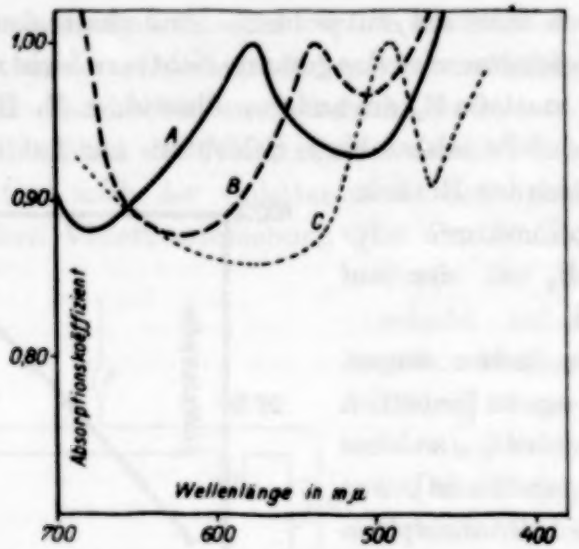


Fig. 3.

ausführlicher zurückzukommen im Zusammenhang mit neuen Messungen über die Adsorptionsisothermen.

§ 3. Die anderen Alkalimetalle. Wie schon oben erwähnt wurde, lassen sich auch die anderen Alkalimetalle gut an sublimierten Salzschichten adsorbieren. Die Zeiten aber, welche man zur Erreichung der Gleichgewichtseinstellungen braucht, sind wegen der niedrigen Dampfdrucke hier erheblich länger. Die Farben der auf CaF_2 adsorbierten Rubidium- oder Kaliumschichten sind weniger schön als die adsorbierten Cäsiumschichten. Fertigt man drei ganz gleiche Apparate an, so daß man die drei Alkalimetalle unter genau denselben Umständen an CaF_2-Schichten von derselben Dicke und Oberflächengröße adsorbieren kann, und hält man die Temperatur der Alkalimetalle auf 0° C, während die Temperatur der Salzschicht 18° C ist, so ist die adsorbierte Cäsiumschicht schön blau gefärbt, während die adsorbierte Rubidiumschicht eine graublaue Färbung mit einem Stich ins Rötliche aufweist und die Kaliumschicht grau ist.

Kalium auf CaF_2 sieht ganz ähnlich aus wie Cäsium auf NaCl. Wie auch zu erwarten war, liegen die Lichtabsorptionskurven des adsorbierten Cäsiums bei größeren Wellenlängen als die des Rubidiums und des Kaliums.

§ 4. Lichtelektrische Eigenschaften. Man sieht also deutlich, wie die Lichtabsorption der Alkalimetalle durch die Adsorption sehr stark beeinflußt wird. Es war deshalb von Interesse, auch noch eine andere optische Eigenschaft zu untersuchen. Am meisten dafür geeignet ist wohl die lichtelektrische Empfindlichkeit.

Es war zu erwarten, daß diejenigen adsorbierten Schichten, welche eine blaue Farbe aufweisen, lichtelektrisch ziemlich rotempfindlich sein werden. Wir haben deshalb diese Erscheinung zuerst an den auf CaF_2 oder BaF_2 adsorbierten Cäsiumschichten studiert. Die Versuchsanordnung ist schematisch durch Fig. 4 gegeben. Ein Ballon *A* wird durch Verdampfung von Silber im Vakuum innen versilbert. Diese Silberschicht bildet später die Kathode der Photozelle und ist durch den eingeschmolzenen Draht *F* nach außen geführt. Eine kreisförmige Öffnung *B*, durch welche das Licht nachher Zutritt hat, wird ausgespart. Nachher wird ein neues Lampengestell eingeschmolzen, welches eine Wolframspirale *C* trägt, die mit CaF_2 in alkoholischer Suspension bespritzt ist. Der Apparat wird durch *D* evakuiert. Durch Erhitzen von *C* wird der Silberspiegel mit einer Schicht von CaF_2 bedeckt, der Ballon wird von der Pumpe abgeschmolzen und die Verbindung mit dem sich in *E* befindenden Cäsium hergestellt.

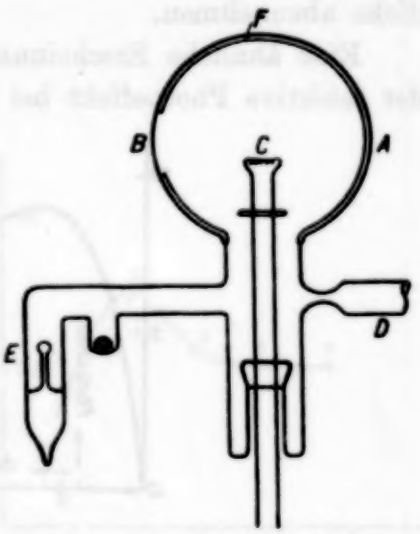


Fig. 4.

Schon nach relativ kurzer Zeit, noch lange bevor eine Blaufärbung der Salzschicht auftritt, macht sich eine lichtelektrische Empfindlichkeit bemerkbar. Der Photostrom wurde, wie bekannt, gemessen durch Anlegen einer positiven Spannung an die jetzt als Anode dienende Wolframspirale *C*, der Kathodenzuführungsdraht *F* lag über einem Galvanometer an dem Minuspol der Batterie. Bei Bestrahlung mit weißem Licht — von einer Argentalampe 100 Watt, 12,6 Lumen/Watt — wird folgendes beobachtet: Der Photostrom nimmt mit der Zeit zu, geht durch ein Maximum, noch bevor starke Blaufärbung auftritt, nimmt dann langsam ab, unter Auftreten der typischen Adsorptionsfarben, um schließlich einen konstanten Wert zu erreichen. Die Zeitdauer dieses Prozesses hängt von der Kon-

truktion der Zelle (Weite und Länge des Diffusionsweges) und von der Temperatur ab.

Fig. 5 gibt den Prozeß in Kurvenform. Die Höhe des Endwertes ist abhängig von der Gesamtmenge des Cäsiums. Ist so viel Cäsium anwesend, daß letzten Endes eine Kondensation des Metalles auf der adsorbierten Schicht stattfindet (E und A wurden hier auf der gleichen Temperatur gehalten), so ist der Endwert am niedrigsten, etwa $^1/_3$ des Maximums. Die höchste Empfindlichkeit wird also erhalten, wenn nur sehr wenig Cäsium adsorbiert ist, um dann mit zunehmender Schichtdicke abzunehmen.

Eine ähnliche Erscheinung ist von Ives* beobachtet, der fand, daß der selektive Photoeffekt bei sehr dünnen Alkalimetallschichten bei einer

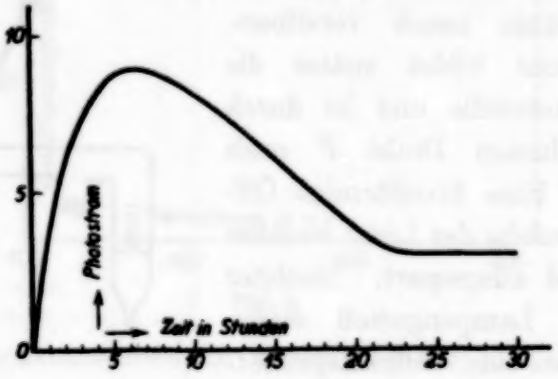


Fig. 5.

gewissen Schichtdicke am ausgeprägtesten ist, um bei größerer Schichtdicke ganz zu verschwinden. Dabei wird vermutet, daß im letzten Falle sich ein normales Gitter der Alkalimetalle bildet, im Falle der günstigen Schichtdicke sich aber so ungefähr eine monoatomare Schicht gebildet hat.

Beim glühelektrischen Effekt von Cäsium auf oxydiertes Wolfram wurde auch gefunden, daß bei einer gewissen adsorbierten Cäsiummenge die Emission maximal wird. Becker** nimmt an, daß diese günstigste Bedeckung einer monoatomaren Schicht entspricht.

Es liegt nun die Vermutung nahe, daß auch in unserem Falle dem Maximum der Photoemission im weißen Lichte die Ausbildung der ersten adsorbierten Schicht entspricht. Zwar können wir die Menge des adsorbierten Cäsiums in diesem Punkte quantitativ bestimmen, da aber die Oberfläche der CaF_2-Schicht noch nicht genau bekannt ist (sie ist wenigstens

* H. E. Ives, Astrophys. Journ. **60**, 209, 1924; H. E. Ives u. A. R. Olpin, Phys. Rev. **34**, 117, 1929.

** J. A. Becker, Phys. Rev. **28**, 341, 1926.

viele Male größer als die des Silberspiegels), so läßt sich aus der Menge des Cäsiums die Schichtdicke noch nicht ableiten.

§ 5. Die spektrale Verteilung der Photoemission in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Oben haben wir gesehen, daß das Lichtabsorptionsspektrum von Cäsium, das auf NaCl adsorbiert ist, sich mit zunehmender Schichtdicke nach Violett verschiebt. Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob eine solche Verschiebung auch bei der lichtelektrischen Empfindlichkeit eintritt. Man könnte also erwarten, daß das Maximum der Lichtempfindlichkeit einer in dieser Weise konstruierten photoelektrischen Zelle sich nach

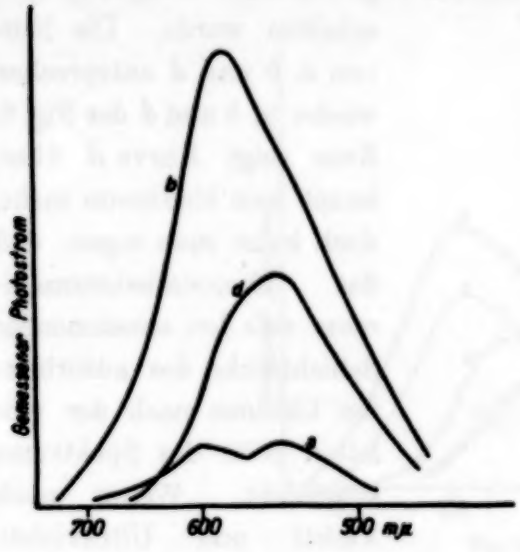


Fig. 6.

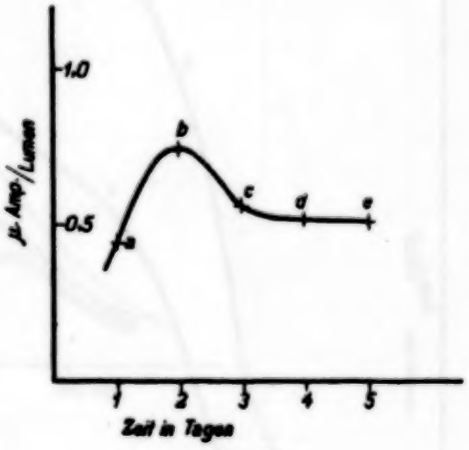


Fig. 7.

kürzeren Wellen verschiebt, wenn die totale, in weißem Licht gemessene Photoemission vom Maximum nach dem konstanten Wert zu abnimmt. In der Tat läßt sich dies feststellen. In Fig. 6 stellt Kurve *a* den gemessenen Photostrom in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes dar, noch bevor die maximale Empfindlichkeit (im weißen Lichte) erreicht war. In Fig. 7, welche Fig. 5 entspricht, gibt Punkt *a* den Zustand der Zelle entsprechend Kurve *a* in Fig. 6 wieder. So stimmen auch weiter die Punkte *b* und *d* der Fig. 7 mit den Kurven *b* und *d* der Fig. 6 überein.

Damit wir die Frage beantworten können, ob vielleicht das Maximum der Kurve *d* (Fig. 6) wirklich mehr nach Violett liegt als das der Kurve *b*, müssen erst die Photoemissionen auf gleiche eingestrahlte Lichtenergie der verschiedenen Wellenlängen umgerechnet werden*. Als Quelle für

* Eigentlich müßte man die Photoströme gegen gleiche Mengen *absorbierter* Lichtenergie ansetzen. Dies ist experimentell äußerst schwierig; wegen der

das monochromatische Licht diente eine Wolframbandlampe (10 Volt, 16,5 Amp.) mit einem Doppelmonochromator nach van Cittert.

Der Photostrom wurde gemessen mit einem Galvanometer (10^{-8} Å pro mm/M) hinter einem Verstärker (zwei Doppelgitterröhren in Brückenschaltung, wie unter anderem von Brentano* angegeben) mit einem Verstärkungsfaktor von 10^4 bis 10^5.

Die Verteilung der Lichtenergie hinter dem Monochromator wurde mit einer Thermosäule durchgemessen und mit den so gefundenen Werten die Kurven von Fig. 6 umgerechnet, wodurch Fig. 8 erhalten wurde. Die Kurven *a*, *b* und *d* entsprechen wieder *a*, *b* und *d* der Fig. 6. Zwar zeigt Kurve *d* überhaupt kein Maximum mehr, doch kann man sagen, daß das Photoemissionsmaximum sich bei zunehmender Schichtdicke des adsorbierten Cäsiums nach der violetten Seite des Spektrums verschiebt. Weiter nach Violett und Ultraviolett steigen alle diese Kurven, wenn die Photoemission dividiert durch Lichtenergie aufgetragen wird, da sich der normale Photoeffekt dem selektiven Effekt überlagert.

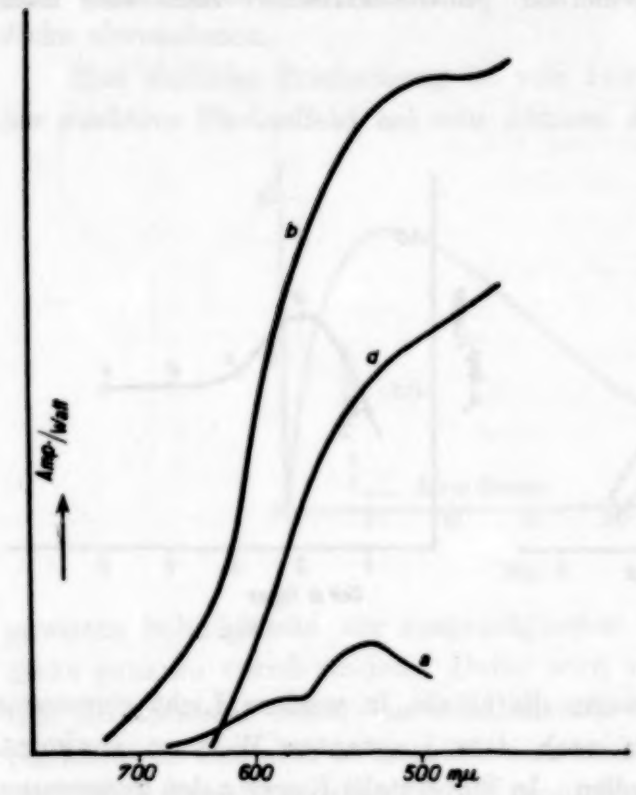


Fig. 8.

Auffallend ist weiter noch, daß die Grenzwellenlänge bei der ersten adsorbierten Schicht weiter nach Rot liegt, als bei der Adsorption mehrerer Schichten. Weiter unten kommen wir auf diese Frage noch zurück.

§ 6. Erreichung des Maximums durch Abdampfen überschüssiger Schichten. Man kann auch umgekehrt zu der monoatomaren adsorbierten Cäsiumschicht mit der damit zusammenhängenden hohen Empfindlichkeit

---

Konstruktion der Zelle als schwarzer Körper mit kleinem Fenster glauben wir aber den Fehler, verursacht durch das nach (wiederholter) Reflexion wieder aus dem Fenster austretende Licht, vernachlässigen zu dürfen.

* B. Brentano, ZS. f. Phys. **54**, 571, 1929; Phil. Mag. **7**, 685, 1929.

gelangen, indem durch eine Wärmebehandlung die weiteren Schichten entfernt werden.

Dazu wird die Zelle in einem Ofen auf etwa 110 bis 130° C erhitzt unter Kühlung des Ansatzrohres *E* (Fig. 4). Auch wenn diese Erhitzung sich auf mehr als vier Stunden erstreckt, gelingt es nicht, alles adsorbierte Cäsium abzutreiben. Viel höher darf nicht erhitzt werden, da sonst das Cäsium mit der hochempfindlichen CaF_2-Schicht reagiert, und auch, weil die Oberfläche dieser Schicht sich verkleinert.

Die ersten adsorbierten Schichten sitzen also außerordentlich fest, doch gelingt es in dieser Weise ziemlich gut, die maximale Empfindlichkeit

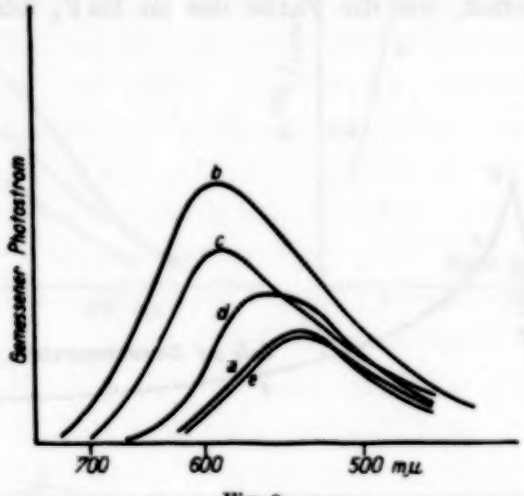


Fig. 9.

wieder zu erreichen. Hört man mit der Erhitzung auf, so wird natürlich das ausgetriebene Cäsium von neuem adsorbiert.

In Fig. 9 stellt *a* die spektrale Verteilung der Photoemission einer gesättigten, also tiefblau gefärbten Cäsiumschicht auf CaF_2 dar, Kurve *b* sofort nach einer vierstündigen Erhitzung auf 110° C, Kurven *c*, *d* und *e* bzw. $1^1/_2$, 18 Stunden und 2 Tage, nachdem das Cäsium von neuem adsorbieren konnte. Die in Fig. 10 angegebenen Punkte entsprechen wieder den Kurven von Fig. 9 und geben die Photoemission im weißen Licht einer Argentalampe wieder.

Vergleicht man die Grenzwellenlängen und Maxima von Fig. 9 mit den Werten von Fig. 6, so sieht man, daß wir durch die Erhitzung wieder die maximale Empfindlichkeit erreicht haben (Fig. 6, Kurve *b* ist ähnlich Fig. 9, Kurve *b*) und daß auch hier wieder beim Einsetzen der mehratomaren Adsorption das Maximum der spektralen Verteilung und die Grenzwellenlänge sich beide nach Violett verschieben.

Die Zeiten, welche man braucht, um den gesättigten Endwert wieder zu erreichen, hängen wesentlich von der Weite und Länge der Seitenröhre ab; dadurch sind die Zeiten der Fig. 7 und Fig. 10 nicht direkt vergleichbar.

Wie man aus diesen letztgenannten Figuren sieht, sind die erreichten Empfindlichkeiten im weißen Licht auch im Maximum nicht vollkommen gleich. Diese Empfindlichkeiten hängen noch mit der Menge und Oberfläche des Calciumfluorids zusammen. Wir haben mit CaF_2 als Adsorbens Werte bis zu 1,5 μAmp./Lumen erhalten. Der Wert, welcher für reines Cäsium angegeben wird, beträgt 0,17 μAmp./Lumen*.

§ 7. Die Unterschiede zwischen BaF_2 *und* CaF_2 *als Salzschicht.* In § 2 haben wir gesehen, wie die Farbe des an BaF_2 adsorbierten Cäsiums

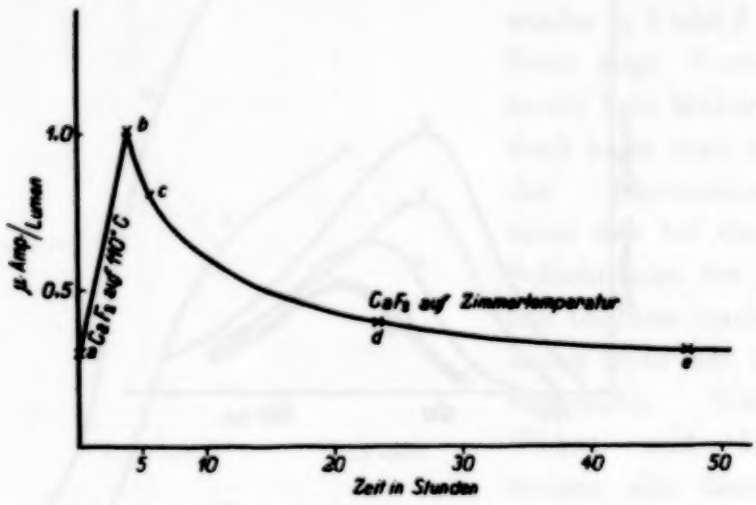


Fig. 10.

gegenüber der im Falle des CaF_2 sehr wenig verändert ist. In Übereinstimmung mit dieser Tatsache haben wir gefunden, daß das photoelektrische Verhalten des an BaF_2 adsorbierten Cäsiums auch fast dieselbe Spektralverteilung zeigt.

Fig. 11 zeigt wieder die gemessenen Photoströme in Abhängigkeit von der Wellenlänge, und zwar bezieht sich Kurve *a* auf eine äußerst dünne Schicht, Kurve *b* auf eine monoatomare Cäsiumschicht, Kurve *d* auf eine fast gesättigte, mehratomare Adsorptionsschicht. Die Kurven entsprechen wieder dem mit gleichen Buchstaben angedeuteten Punkte der Fig. 12, wo die Lichtemission bei Bestrahlung mit weißem Licht in Abhängigkeit von der Schichtdicke wiedergegeben ist. Fig. 13 gibt die auf gleiche eingestrahlte Lichtenergie für verschiedene Wellenlängen um-

* N. R. Campbell u. D. Ritchie, Photoelectric Cells, London 1929, S. 44.

gerechneten Kurven. Man sieht, daß der Unterschied zwischen an BaF_2 und CaF_2 adsorbierten Cäsiumschichten jedenfalls klein ist, in Übereinstimmung mit dem oben erwähnten kleinen Farbunterschied. Nur sind die Maxima beim BaF_2 etwas nach Rot verschoben.

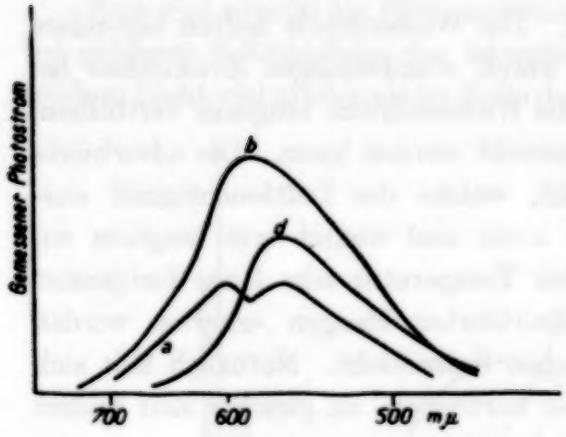


Fig. 11.

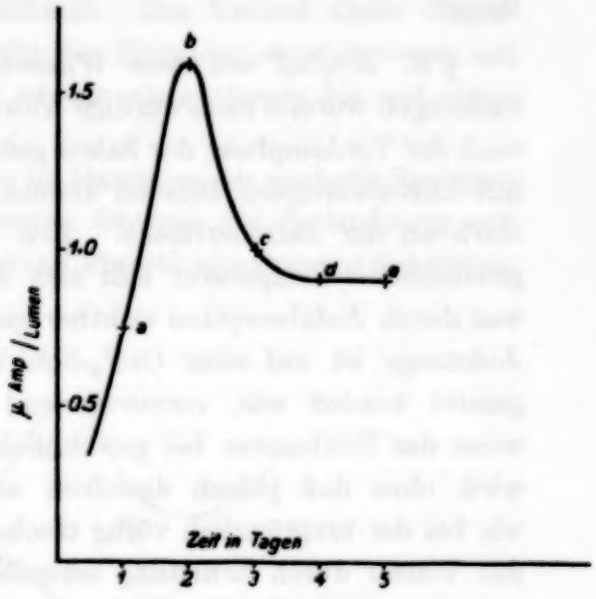


Fig. 12.

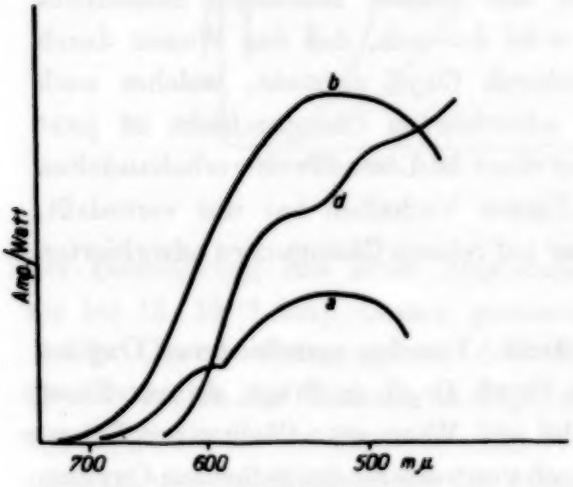


Fig. 13.

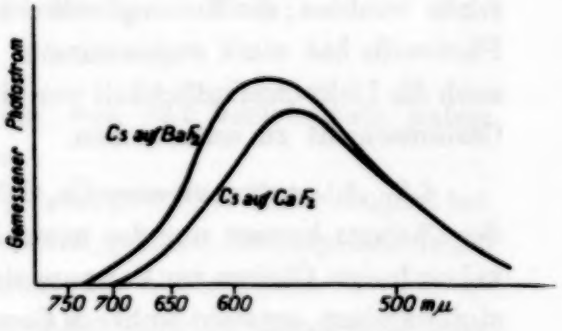


Fig. 14.

Man könnte erwarten, daß auch die Grenzwellenlänge bei der maximalen Empfindlichkeit (im weißen Licht) bei BaF_2 auch etwas mehr nach Rot liegt als bei CaF_2. Um dieses vergleichen zu können, müssen wir zwei Zellen nehmen, welche im Maximum nahezu die gleiche Empfindlichkeit zeigen. In Fig. 14 haben wir zwei solche Kurven angegeben. Man sieht deutlich, wie die Rotgrenze um ungefähr 300 Å verschoben ist. Nun haben

wir in § 2 gesehen, daß Jod vom BaF_2 stärker polarisiert wird als vom CaF_2, woraus man schließen kann, daß das Feld der sich an der Außenseite befindenden Fluorionen beim BaF_2 größer ist. Dieses größere Feld bewirkt also beim Cäsium eine stärkere Rotverschiebung der Grenzwellenlänge.

§ 8. Einfluß von einer Wasserhaut. Bei den obenstehenden Untersuchungen wurden merkwürdige Abweichungen beobachtet, wenn die Zellen nach der Verdampfung des Salzes geöffnet wurden und sich die Salzschicht mit Luftfeuchtigkeit beladen konnte. Die Wasserdipole haften besonders stark an der Salzoberfläche. Erst durch stundenlanges Evakuieren bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich die Wasserschicht langsam vertreiben, was durch Jodabsorption sichtbar gemacht werden kann. Die adsorbierte Jodmenge ist auf einer CaF_2-Schicht, welche der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt worden war, verschwindend klein und nimmt erst langsam zu, wenn das Evakuieren bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange fortgesetzt wird, ohne daß jedoch dieselben adsorbierten Mengen erhalten werden wie bei der ursprünglich völlig trockenen Salzschicht. Natürlich läßt sich das Wasser durch Erhitzung schneller vertreiben, zu gleicher Zeit ändert sich dann aber die Oberfläche der Salzschicht.

Cäsium dagegen wird von einer mit Wasser beladenen Salzschicht ganz gut adsorbiert, wahrscheinlich wohl dadurch, daß das Wasser durch das Cäsiummetall zersetzt wird, wodurch Oxyd entsteht, welches auch Cäsium adsorbiert. Die Farbe der adsorbierten Cäsiumschicht ist jetzt schön reinblau; die Rotempfindlichkeit einer in dieser Weise vorbehandelten Photozelle hat stark zugenommen. Dieses Verhalten hat uns veranlaßt, auch die Lichtempfindlichkeit von einer auf reinem Cäsiumoxyd adsorbierten Cäsiumschicht zu untersuchen.

§ 9. Adsorption an einer Cs_2O*-Schicht.* Von den verschiedenen Oxyden des Cäsiums kommt nur das normale Oxyd, Cs_2O, in Frage, da nur dieses neben freiem Cäsium im Vakuum stabil ist. Wenn man Cäsium mit Sauerstoff oxydiert, entsteht wohl ein Gemisch von verschieden gefärbten Oxyden, die aber durch überschüssiges Cäsium zum rotbraunen Cs_2O reduziert werden können.

Wir haben deshalb in folgender Weise Zellen konstruiert: Auf einem in einem Glasballon hergestellten Silberspiegel wird eine dünne Cäsiumschicht sublimiert. Es wird nun so viel reiner, trockener Sauerstoff eingelassen, daß das Cäsium vollständig oxydiert wird. Alsdann wird gründlich evakuiert und von neuem Cäsium zugelassen. Nachdem die eventuell entstandenen

höheren Oxyde reduziert sind, was sich durch eine Vertiefung der Farbe bemerkbar macht, tritt nun auch hier eine Adsorption des Cäsiums an der Cs_2O-Schicht auf, genau wie es bei den oben beschriebenen Fluoriden der Fall war. Auch hier ist wieder der Anfang der Adsorption gekennzeichnet durch eine photoelektrische Empfindlichkeit. Der Verlauf dieser Photoemission ist ganz analog dem im Falle der Fluoride: sie steigt erst, um dann mit zunehmender Schichtdicke wieder abzunehmen bis auf einen konstanten Wert.

Nun sind sowohl die Photoemission im Maximum als auch die Emission bei größerer Schichtdicke des adsorbierten Cäsiums bei Beleuchtung mit weißem Licht viel größer als im Falle der auf Fluorid adsorbierten Schichten.

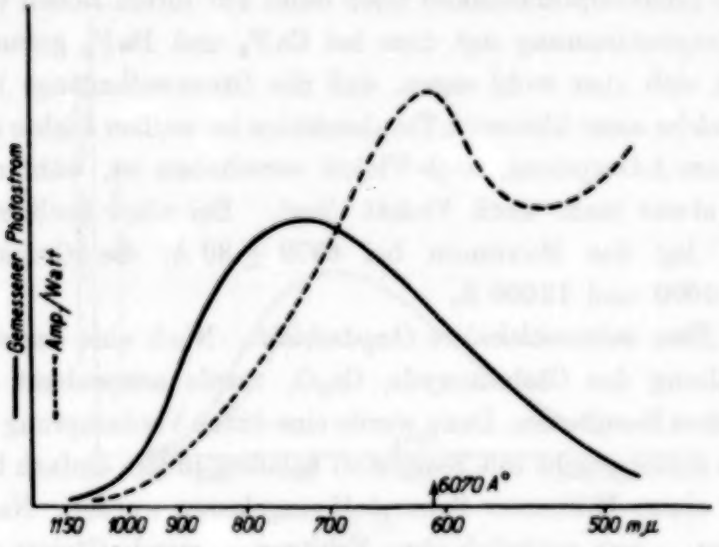


Fig. 15.

Bei Beleuchtung mit einer Argentalampe von 12,6 Lumen/Watt haben wir bis $12 \cdot 10^{-6}$ Amp./Lumen gemessen.

In Übereinstimmung mit den in § 8 mitgeteilten Erfahrungen hat die Adsorption des Cäsiums an Cs_2O eine viel größere Rotempfindlichkeit zur Folge als die an Fluorid. Fig. 15 zeigt die Abhängigkeit der Photoemission von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Die ausgezogene Kurve gibt den direkt gemessenen Photostrom, bei der gestrichelten Kurve sind die Photoemissionen auf gleiche eingestrahlte Lichtenergiemengen umgerechnet. Das Maximum der Lichtempfindlichkeit liegt also bei 6070 Å, die Grenzwellenlänge bei etwa 11500 Å.

Bei diesen Schichten haben wir auch wieder den Gang der spektralen Verteilung und den Gang der Totalemission im weißen Lichte mit zunehmender Schichtdicke festgestellt. Wenn die ursprüngliche Cäsiumschicht

vor dem Oxydieren ziemlich dick ist, ist es schwierig, hier das anfängliche Steigen der Lichtempfindlichkeit als Funktion der Schichtdicke des später adsorbierten Cäsiums zu verfolgen, da zu gleicher Zeit noch die Reaktion zwischen den gebildeten höheren Oxyden und dem Cäsium stattfindet. Eine Erwärmung auf 100° C befördert natürlich diese Reaktion stark, und so kann es vorkommen, daß während der Erhitzung sämtliches adsorbiertes Cäsium verbraucht wird, so daß nach dieser Erhitzung die adsorbierten Schichten sich von neuem bilden müssen und nun erst die Empfindlichkeit steigt. Öfters haben wir dieses Verhalten beobachtet; manchmal kam es auch vor, daß die in der Zelle vorhandene Menge Cäsium nicht mehr ausreichte, um eine mehratomare Adsorption zu bewirken, die Lichtempfindlichkeit blieb dann auf ihrem hohen Wert stehen.

In Übereinstimmung mit dem bei CaF_2 und BaF_2 gefundenen Verhalten läßt sich aber wohl sagen, daß die Grenzwellenlänge bei den Zuständen, welche einer kleineren Totalemission im weißen Lichte entsprechen (mehratomare Adsorption), nach Violett verschoben ist, während auch das Maximum etwas mehr nach Violett liegt. Bei allen hochempfindlichen Zuständen lag das Maximum bei 6070 ± 30 Å, die Grenzwellenlänge zwischen 10000 und 12000 Å.

§ 10. Eine monomolekulare Oxydschicht. Noch eine andere Methode zur Herstellung des Cäsiumoxyds, Cs_2O, wurde ausprobiert und führte zu den gleichen Resultaten. Dazu wurde eine durch Verdampfung im Vakuum hergestellte Silberschicht mit Sauerstoff beladen, indem einfach bei Zimmertemperatur einige Millimeter Sauerstoff eingelassen wurden. Nach erneuter Evakuierung — nun natürlich ohne Erhitzen — wurde Cäsium eingelassen. Das erste Cäsium reagiert mit dem auf dem Silber adsorbierten Sauerstoff unter Bildung von Cs_2O, nachher tritt wieder Adsorption an die gebildete Oxydschicht ein.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der auf diese Weise hergestellten Photozellen mit jedenfalls sehr dünner Oxydschicht (vermutlich monomolekular) zeigt einen ganz ähnlichen Verlauf wie die der Zellen mit nach § 9 hergestellten dickeren Oxydschichten.

Fig. 16 stellt die Messungen an einer dieser Zellen vor. Wie man sieht, liegt das Maximum bei 6100 Å, wie bei den in § 9 erwähnten Zellen, nur ist die Grenzwellenlänge etwas niedriger und liegt bei etwa 9000 Å.

§ 11. Vergleichung mit anderen Erfahrungen. In den vorangehenden Paragraphen haben wir einige Beispiele dafür gegeben, daß sämtliche optische Eigenschaften adsorbierter Stoffe weitgehend von der Natur der adsorbierenden Unterlage abhängen. Insbesondere erleiden die licht-

elektrischen Eigenschaften des Cäsiums eine Abänderung. Polarisation durch die negativen Fluorionen einer Fluoridschicht sowie auch die Adsorption an einer Oxydschicht verschieben die Grenzwellenlängen nach Rot, erleichtern also den Austritt der Photoelektronen.

Während wir uns mit dünnen Schichten gut definierter chemischer Verbindungen befaßt haben, wurden von Koller* und von Campbell** Untersuchungen veröffentlicht, welche zeigten, daß man den Alkalimetallen (Cäsium und Kalium) ebenfalls eine Rotverschiebung ihrer Grenzwellenlängen aufzwingen kann, indem man sie auf oxydierten Metallunterlagen niederschlägt. Da man dabei aber immer eine Wärmebehandlung braucht, ist es von vornherein nicht direkt deutlich, durch welche Struktur der

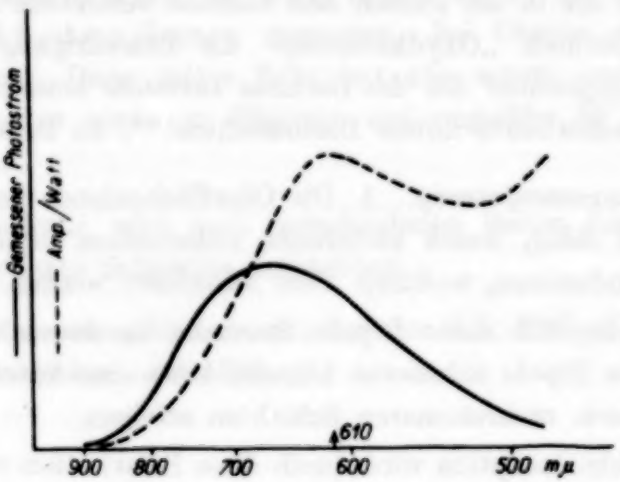


Fig. 16.

Unterlage diese Verschiebungen bewirkt werden. Es ist auch möglich, wie Campbell*** neuerdings anzunehmen scheint, daß eine chemische Reaktion zwischen dem Cäsium und der oxydierten Metallschicht eintritt. Campbell nimmt an, daß bei einem gewissen Zustande seiner Zelle („Zustand *A*") eine Cs_2O-Schicht sich zwischen dem Metall und dem Cäsium einlagert. Aus seinen Ausführungen geht nicht deutlich hervor, ob zur Erreichung dieses Zustandes schon erhitzt worden war. In diesem Zustande hat die Zelle eine maximale Empfindlichkeit bei ungefähr 7000 Å, was nicht mit dem von uns gefundenen Maximum übereinstimmt. Weiter

* L. R. Koller, Gen. Electr. Rev. **31**, 476, 1928.

** N. R. Campbell, Phil. Mag. **6**, 633, 1928; siehe auch N. R. Campbell u. D. Ritchie, l. c. S. 37.

*** N. R. Campbell, Mitteilung auf The Physical and Optical Societies, 4. und 5. Juni 1930; wird bald veröffentlicht in Proc. Phys. Soc.

gibt Campbell seiner Zelle eine Nachbehandlung, wobei er annimmt, daß die Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem Cäsium wieder gelöst wird. Die totale Emission der Zelle steigt, leider wurde aber bisher weder Maximum noch Grenzwellenlänge angegeben.

Auch bei den glühelektrischen Erscheinungen wissen wir aus den Arbeiten Langmuirs und Beckers*, daß Cäsium auf einem oxydierten Wolframfaden eine weit niedrigere Elektronenaustrittsarbeit zeigt als das reine Metall selbst. Da aber auch hier eine spezielle Wärmebehandlung („flashing") vorangehen muß, wodurch eine chemische Reaktion nicht ausgeschlossen ist, ist die Struktur der Unterlage wohl zweifelhaft.

Im Lichte der oben beschriebenen Untersuchungen gewinnt unserer Meinung nach die in der letzten Zeit vielfach vertretene Auffassung, daß bei den bekannten „Oxydkathoden" die Erniedrigung des Austrittspotentials φ gegenüber der des Bariums zustande kommt durch eine an Bariumoxyd adsorbierte dünne Bariumschicht**, an Bedeutung.

§ 12. Zusammenfassung. 1. Die Oberflächenionen sublimierter Salzschichten sind fähig, durch elektrische Polarisation Dipole in neutralen Gebilden zu induzieren, wodurch diese adsorbiert werden.

2. Dadurch, daß diese Dipole ihrerseits in neuen Molekülen oder Atomen wieder Dipole induzieren können, kann eine Adsorption in mehrmolekularen bzw. mehratomaren Schichten erfolgen.

3. Die Lichtabsorption wird durch diese Polarisation stark beeinflußt. So ist Jod auf CaF_2 braun, Cäsium blau.

4. Bei Cäsium verschiebt sich mit zunehmender Schichtdicke die Absorption nach Violett.

5. Die auf CaF_2 oder BaF_2 adsorbierten Cäsiumschichten zeigen in weißem Lichte eine lichtelektrische Empfindlichkeit, welche mit zunehmender adsorbierter Menge bis zu einem Maximum zunimmt, um dann mit zunehmender Schichtdicke wieder zu fallen und schließlich konstant zu werden.

6. Als Funktion der Wellenlänge zeigen diese Schichten ein Maximum, das sich mit zunehmender Schichtdicke nach Violett verschiebt.

---

* I. Langmuir u. K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 61, 1925; J. A. Becker, l. c. Siehe auch Handbuch der Experimentalphysik (Wien und Harms, Leipzig 1928) **13** (2), 79 ff., 186 ff.

** L. R. Koller, Phys. Rev. **25**, 671, 1925; siehe auch Handbuch der Experimentalphysik, (Wien und Harms, Leipzig 1928) **13** (2), 217; A. L. Reimann u. R. Murgoci, Phil. Mag. **9**, 440, 1930.

7. Die Grenzwellenlänge liegt bei einer dünnen Cäsiumschicht auf CaF_2 bei ungefähr 7000 Å, auf BaF_2 bei ungefähr 7300 Å, in Übereinstimmung mit der stärkeren Polarisation von seiten des letzteren.

8. Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich diese Grenzwellenlänge nach Violett und liegt bei beiden Salzen bei etwa 6400 Å.

9. Durch Abdampfen der äußeren Cäsiumschichten sind diese Verschiebungen rückgängig zu machen.

10. Wenn Cäsium auf Cs_2O adsorbiert wird, ist die Grenzwellenlänge stark nach Rot verschoben und liegt zwischen 1 und 1,2 μ. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt bei etwa 6100 Å.

11. Während in weißem Lichte die Empfindlichkeit des reinen Cäsiums als 0,17 μAmp./Lumen angegeben wird, haben wir bei Cäsium auf CaF_2 und BaF_2 bis 1,6 μAmp./Lumen gemessen, bei Cäsium auf Cs_2O bis 12 μAmp./Lumen. Diese letzte Zelle hat also schon eine recht gute Quantenausbeute, es wird ein Elektron auf ungefähr 50 eingestrahlte Quanten emittiert.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Seiten fortgesetzt und auf andere adsorbierte Schichten ausgedehnt.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Juli 1930.

Piezoelektrische Versuche nach dem Prinzip der Methode von Giebe und Scheibe.

Von **Alfred Hettich** in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. August 1930.)

Die von Giebe und Scheibe angegebene Methode zum Nachweis piezoelektrischer Erregbarkeit läßt sich im Verein mit Temperaturvariierung in geeigneten Fällen zur Untersuchung von Modifikationsübergängen heranziehen. Solche Versuche wurden angestellt an Pentaerythrit und Kaliumjodat. Die verwendete Apparatur enthielt eine neue Schaltanordnung und eignete sich ferner zu einigen weiteren Versuchen bei hoher bzw. tiefer Temperatur.

In der Versuchsanordnung von Giebe und Scheibe*, welche bis jetzt nur in zwei Veröffentlichungen** nachmalig Berücksichtigung gefunden hat, besitzen wir ein Mittel, um mit großer Zuverlässigkeit darüber zu entscheiden, ob ein beliebiges nichtleitendes grobkristallinisches Material piezoelektrische Eigenschaften besitzt oder *nicht* besitzt. Damit ist auch prinzipiell die Möglichkeit eingeschlossen, Modifikationsübergänge geeigneter Substanzen zu kontrollieren, welche mit einer Änderung der piezoelektrischen Eigenschaften verknüpft sind. So schien es interessant, Temperaturversuche mit piezoelektrischen Substanzen anzustellen, bei denen ein relativ niedriger Umwandlungspunkt bekannt bzw. zu vermuten war. Als solche Fälle wurden gewählt: Pentaerythrit und Kaliumjodat, beides pseudokubische Substanzen, über deren genauere Symmetrie bei höherer Temperatur noch keine Bestimmungen vorliegen. Mit der einmal vorhandenen Apparatur wurde dann noch an einigen weiteren interessanten Fällen eine Prüfung auf Piezoelektrizität bei hoher bzw. tiefer Temperatur unternommen. Für die Durchführung aller dieser Versuche kam eine neue, besonders wirksame, vereinfachte Schaltanordnung zur Anwendung, die nachstehend beschrieben ist.

1. Vereinfachung des elektrischen Teiles. Es schien wünschenswert, die bisherige Schaltanordnung hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit, Betriebssicherheit und namentlich ihrer Beeinflußbarkeit durch äußere Störungen zu verbessern.

---

* E. Giebe u. A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 760, 1925; Referat (M. v. Laue), ZS. f. Krist. **63**, 312, 1926.

** S. B. Elings u. P. Terpstra, ZS. f. Krist. **67**, 279, 1928; A. Hettich u. A. Schleede, ZS. f. Phys. **50**, 249, 1928.

Wie bereits von Elings und Terpstra* betont, ist für die *absolute* Empfindlichkeit des selbsterregten Schwingungskreises ein Arbeiten nahe an der Schwingungsgrenze wesentlich. Die Einhaltung dieser Bedingung bei variabler Abstimmung ist nicht leicht. Es eignet sich besonders dafür die Schaltung der Oszillatorröhre als Detektorröhre in Audionschaltung. Gleichzeitig ist damit aber die Möglichkeit gegeben, über einen Niederfrequenztransformator unmittelbar auf den Verstärker einzuwirken, d. h. Oszillatorröhre und erste Empfängerröhre zusammenzulegen.

Was die *relative* Empfindlichkeit, d. h. die Unabhängigkeit von äußeren Störungen anbetrifft, so wächst diese, wenn die am Versuchskondensator oszillierenden Wechselspannungen größer werden. Denn die vom piezoelektrischen Versuchsmaterial verursachten Amplitudenstörungen werden dann größer im Verhältnis zu den durch äußere Streufelder verursachten Amplitudenstörungen. Große Schwingungsweite erzielt man aber dann, wenn die Heranregulierung an die Schwingungsgrenze dadurch erfolgt, daß ein tunlichst kleiner Bruchteil der Gesamtwechselspannung zur Gittersteuerung dient. Die entsprechende Schaltungsmaßnahme ist, im Gegensatz zu Empfängerschaltungen, die Verkleinerung der zwischen Gitter und Kathode liegenden Selbstinduktion bei maximaler Rückkoppelung**.

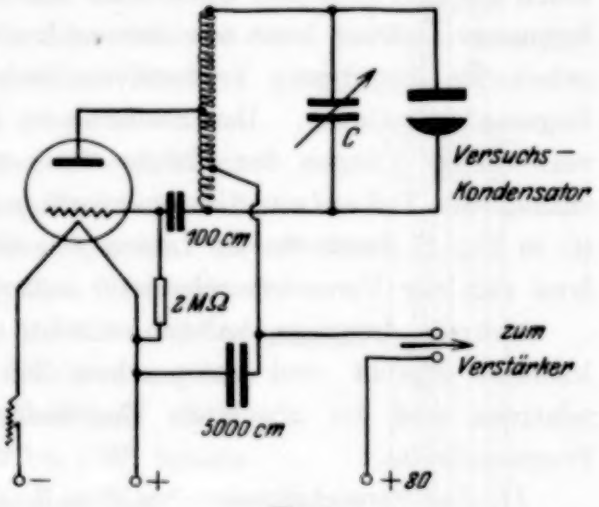


Fig. 1.
Die vereinfachte Schaltanordnung. Über die Röhre siehe im Text. *C* Drehkondensator 100 bis 250 cm. Die Selbstinduktion war eine gewöhnliche Zylinderspule aus 1,2 mm dickem Schaltdraht von 8 cm Durchmesser und etwa 10 cm Länge mit einer Gesamtzahl von 60 Windungen, Anzapfungen bei der 30. und 42. Windung.

Die absolute Empfindlichkeit kann durch entsprechende Niederfrequenzverstärkung beliebig vergrößert werden. Eine wirksame Steigerung wird aber auch ferner dadurch erreicht, daß durch Vergrößerung der Selbst-

* l. c. S. 281 ff.

** Eine andere Methode, um äußere Streufelder abzuhalten, ist natürlich das Abschirmen des ganzen Gerätes samt Versuchskondensator. Dieser Weg hat aber den Nachteil, die Freiheit der Versuchsmaßnahmen einzuschränken. Um höchste relative Empfindlichkeit zu erreichen, empfiehlt es sich, mit großen Erregungsamplituden und Abschirmung des gesamten Experimentier*raumes* zu arbeiten.

induktion des Schwingungskreises das frequenzbedingende Produkt $L \cdot C$ zugunsten von L und zuungunsten von C verändert wird. Ein solcher Schwingungskreis hat größere *absolute* Empfindlichkeit, da er zur Aufladung weniger Energie benötigt. Daraus ergibt sich aber, daß dann auch die *relative* Empfindlichkeit für den Giebe-Scheibe-Effekt wegen der Ermöglichung größerer Spannungsamplituden steigt.

Aus dem Vorangehenden ergibt sich die Schaltung Fig. 1.

Zu der Schaltanordnung ist im einzelnen folgendes zu bemerken. Das Resultat fällt je nach Wahl der Oszillatorröhre sehr verschieden aus. Von deutschen Röhren wurde die Telefunkenröhre RE 154, von amerikanischen die Universalröhre UX 199 als sehr brauchbar befunden. Als Niederfrequenzverstärker kann nur eine nach einem schwingenden Audion stabil arbeitende Anordnung Verwendung finden. Geeignet ist also etwa ein Gegentaktverstärker. Um mechanische Erschütterungen und das damit verbundene Klingen der Röhren zu vermeiden, wurde der die Röhren enthaltende Teil auf eine Gummiunterlage gestellt und der Drehkondensator (C in Fig. 1) durch weiche Litzen von außen angeschlossen. Ebenso befand sich der Versuchskondensator außerhalb des Apparats.

Mehrere derartige Anlagen wurden an bekanntem piezoelektrischem Material erprobt und entsprachen den Erwartungen hinsichtlich der relativen und der absoluten Empfindlichkeit, sowie der bestrichenen Frequenzbreite.

II. Der Versuchskondensator. Die Konstruktion des für die Temperaturversuche dienenden Versuchskondensators ist aus Fig. 2 zu ersehen.

Bei den Versuchen wurde das Mantelgefäß in ein Stativ eingespannt. Die Erhitzung geschah in einem Paraffinbade, die Abkühlung durch Eintauchen in ein mit Kohlensäureschnee-Äther beschicktes Dewargefäß.

III. Erhitzungsversuch an Pentaerythrit. In der Literatur findet sich eine Angabe über eine kubische Modifikation von Pentaerythrit*. Eine solche Modifikationsänderung wäre besonders leicht verständlich, wenn man sich vorstellte, es würden Moleküle von der Eigensymmetrie S_4 ohne Platzwechsel die Durchschnittssymmetrie T_d annehmen. Das neue Gitter wäre dann demjenigen von Hexamethylentetramin** analog. Ein solcher kubischer Pentaerythrit müßte den Giebe-Scheibe-Effekt geben.

Der Erhitzungsversuch zeigte über 100° ein leichtes Stärkerwerden der Knackgeräusche. Der Piezoeffekt blieb bis in die Gegend der Schmelz- und Zersetzungstemperatur bestehen. Als Kristallklassen für einen bei

* K. Weissenberg, Naturwissensch. **15**, 996 ff., 1927.
** H. W. Gonell u. H. Mark, ZS. f. phys. Chem. **107**, 181, 1923.

hoher Temperatur stabilen kubischen Pentaerythrit kommen daher in Betracht: O, T_d und T, wovon O und T wegen des Fehlens der Spiegelelemente von vornherein unwahrscheinlich sind.

IV. Erhitzungsversuch an Kaliumjodat. Kaliumjodat kristallisiert in pseudokubischen Vierlingen. Die genaue Symmetrie wurde von Ries als monoklin prismatisch angesprochen*. Hier schien ein Piezotest sowie ein Erhitzungsversuch lohnend.

Das vorliegende Material bestand aus unregelmäßigen derben Kriställchen von etwa 1 mm Durchmesser. Der Giebe-Scheibe-Test ergab folgendes. Bei gewöhnlicher Temperatur war ein aus sehr zahlreichen feinen Knackgeräuschen zusammengesetzter sehr deutlicher Effekt zu konstatieren. Derselbe blieb beim Erhitzen zunächst bestehen. Zwischen etwa 140 bis 150° aber ging diese Form des Effektes über in mehr vereinzelte kräftige Knackgeräusche. Man hatte den Eindruck, daß vorher getrennt wirkende Einzelpartien zu mechanisch einheitlich schwingenden Verbänden zusammengetreten waren. Beim Abkühlen bildete sich die rauschende Form des Effektes zurück.

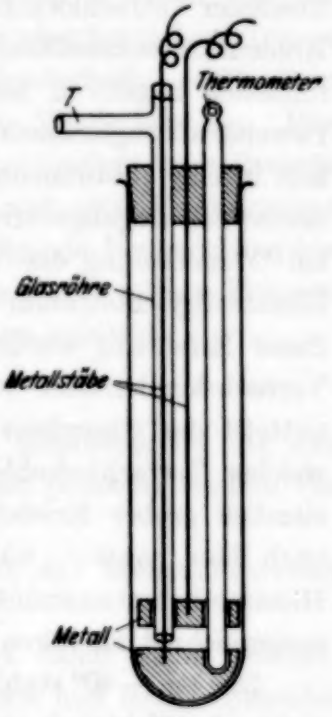


Fig. 2.
Der Versuchskondensator.

Der Versuch wurde öfters wiederholt. Beim Passieren des Gebietes von 140 bis 150° konnte dabei auch ein spontanes Knacken im Kopfhörer bei feststehender Abstimmung beobachtet werden. Etwas wie einen scharfen Umwandlungspunkt zu fassen, gelang leider bisher nicht. Aus dem Mitgeteilten folgt, daß KJO_3 nicht monoklin prismatisch sein kann. Als monokline Klassen kommen nur in Betracht C_2 oder C_s.

V. Erhitzungs- und Abkühlungsversuch an Hexamethylentetramin. Um den Einfluß der Temperatur auf die piezoelektrische Oszillationsfähigkeit weiter zu studieren, wurden Temperaturversuche mit dem stark ansprechenden Material Hexamethylentetramin angestellt, und zwar nicht nur Erhitzung, sondern auch Abkühlung angewandt.

Der Erhitzungsversuch zeigte zunächst ein leichtes Anwachsen des Effektes. Bei Temperaturen über 200° war dagegen eine beträchtliche Abschwächung festzustellen, beim Abkühlen kam der Effekt in der ursprünglichen Stärke wieder.

* Vgl. P. v. Groth, Chem. Krist. 1908, II. Teil, S. 93.

Der Kälteversuch zeigte eine erhebliche Steigerung des ohnehin schon kräftigen Effektes schon einige Grade unter Null. Bis zur tiefsten mit Kohlensäureschnee-Äthermischung erreichbaren Temperatur blieb derselbe bestehen.

VI. Testversuch an festem Tetrachlorkohlenstoff. Die genaue Symmetrie von CCl_4 unterhalb des Schmelzpunktes ist noch nicht bekannt*. Als Beitrag zur Kristallographie der $C\alpha_4$-Verbindungen wurde ein Giebe-Scheibe-Versuch an festem Tetrachlorkohlenstoff unternommen. Zuerst wurde dies so ausgeführt, daß der Versuchskondensator (Fig. 2) mit flüssigem Tetrachlorkohlenstoff beschickt und dann durch Eintauchen in Kohlensäureschneeäther abgekühlt wurde. Dem an diesem Material gefundenen negativen Resultat konnte aber aus folgendem Grunde keine Beweiskraft zugemessen werden. Durch das Einfrieren hatte sich die Flüssigkeit in eine zusammenhängende Kristallmasse verwandelt, die das mechanische Schwingungsvermögen ihrer Einzelteile offensichtlich dämpfte, denn bei Wiederholung des Versuchs unter Hinzufügung einiger Körnchen von Hexamethylentetramin war wiederum kein Effekt festzustellen. Nach dieser Erfahrung wurde der Versuch in folgender Weise abgeändert: Der Versuchskondensator wurde leer in das Kältegemisch getaucht und vermittelst des Glasrohres T (Fig. 2) ein trockener Luftstrom durchgeleitet, welcher Tetrachlorkohlenstoffdampf führte. Auf diese Weise wurde ein ziemlich grober Kristallschnee erhalten. Der Giebe-Scheibe-Test verlief auch hier negativ, während bei Wiederholung unter Hinzufügung von Hexamethylentetraminkörnchen der durch die letzteren verursachte Effekt ausgezeichnet zu hören war.

Die bei — 80° stabile Form von Tetrachlorkohlenstoff scheint demnach nicht piezoelektrisch zu sein.

VII. Abkühlungsversuch an Campher. Es lag nahe, den gesteigerten Effekt beim Abkühlen von Hexamethylentetramin (siehe oben) auf eine Verbesserung des elastischen Schwingungsvermögens zurückzuführen**.

---

* Zwischen dem Schmelzpunkt — 22° und einem Umwandlungspunkt bei — 47° ist Tetrachlorkohlenstoff optisch isotrop, bei tieferer Temperatur doppelbrechend (V. M. Goldschmidt, siehe Groth, Grundriß der physikalischen Kristallographie, 1921, S. 322).

** Die für den Piezoeffekt günstigere Gestaltung des elastischen Schwingungsvermögens bei Erhöhung der mechanischen Härte ist genau analog der oben erwähnten Verbesserung des elektrischen Schwingungsvermögens bei einer Transformierung des Produktes $L.C$ zuungunsten von C. Zur Erreichung der gleichen mechanischen Spannung gehört bei einem härteren Körper weniger Energie als bei einem weichen.

Unter Zugrundelegung dieser Deutung ist wohl allgemein ein günstiger Einfluß tiefer Temperaturen auf die Prüfbarkeit durch den Giebe-Scheibe-Test anzunehmen. Ein derartiger Einfluß müßte aber ganz besonders bei weichen Stoffen, die bei tiefer Temperatur spröde werden, eintreten. Um diese Ansicht zu prüfen, wurde ein Abkühlungsversuch mit Campher gemacht.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Effekt von Campher immerhin recht deutlich, ein Beispiel dafür, daß der Giebe-Scheibe-Test es ermöglicht, selbst derartig weiche Körper auf Piezoelektrizität zu untersuchen.

Die Lautstärke der Knackgeräusche nahm unter 0° rasch zu. Bei — 20° war der Effekt recht kräftig geworden, nahm aber bei tieferer Temperatur wieder ab und verschwand ziemlich plötzlich oberhalb — 80°. Beim Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur trat keine Wiederkehr ein. Eine Besichtigung der Campherstückchen zeigte, daß dieselben porzellanartig undurchsichtig geworden waren. Anscheinend war eine Modifikationsumwandlung eingetreten. Darauf deutete auch folgende Beobachtung hin. Bei längerem Liegen im Röhrchen hatte sich neben einem solchen Präparat eine reichliche Menge neu sublimierter Kriställchen gebildet.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine vereinfachte sehr wirksame Schaltung für die Ausführung des von Giebe und Scheibe angegebenen piezoelektrischen Versuchs beschrieben.

2. Pentaerythrit verliert beim Erhitzen bis zu den höchsten anwendbaren Temperaturen seine Piezoelektrizität nicht.

3. Kaliumjodat ist piezoelektrisch und kann daher nicht monoklin prismatisch sein. Der Giebe-Scheibe-Versuch lieferte hier ferner Anzeichen einer Umwandlung zwischen 140 und 150°.

4. Tetrachlorkohlenstoff bei — 80° ist wahrscheinlich nicht piezoelektrisch.

5. Campher scheint bei tiefen Temperaturen in eine andere Modifikation überzugehen.

Herrn Prof. Dr. F. A. Frazer möchte ich für sein verständnisvolles Entgegenkommen meinen wärmsten Dank aussprechen, ebenso Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, der mir den Bau einer größeren Versuchsanlage in liebenswürdiger Weise ermöglichte.

Baltimore, The Johns Hopkins University, Chemistry Department*.

* International Research Fellow.

Anregungsfunktionen im Neonspektrum.

Von **W. Hanle** in Jena.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1930.)

Die Anregungsfunktionen einiger im roten und gelben Spektralgebiet gelegener Neonlinien werden gemessen. Die starke Druckabhängigkeit der Intensitätsverteilung im Neonspektrum wird diskutiert.

Einführung. Die Intensitätsverteilung der Linien im Neonspektrum wurde von W. Ende* im Elektronenstoßrohr und von Dorgelo** in der positiven Säule und von Dorgelo und de Groot*** unter verschiedensten Anregungsbedingungen untersucht. Diese Messungen weichen sehr stark voneinander ab, so daß man nach Ursachen für die Beeinflussung der Intensität der Linien suchen muß. Eine sehr starke Intensitätsverschiebung beobachtet man, wenn man in einem Geisslerrohr den Druck variiert. Besonders charakteristisch ist die Veränderung der gelben Linie 5882 und der roten Linie 6402. Bei niederem Druck ist die rote Linie relativ schwach, die gelbe sehr stark, bei höherem Druck wird die gelbe schwächer und die rote nimmt an Intensität stark zu. Man kann aus diesem Experiment noch nicht eindeutig schließen, ob dies ein Druckeffekt ist oder ob die mit Erhöhung des Druckes sich verringernde Geschwindigkeit der Elektronen die Ursache für die Verschiebung ist. Tatsächlich spricht viel für die folgende Erklärung: Durch Stöße wird der $p\,^3P_1$-Term, von dem die gelbe Linie ausgeht, in einen der tieferen Terme insbesondere in die tiefsten Terme $^1S_1$ und $^3D_3$ verwandelt; von letzterem geht gerade die rote Linie 6402 aus. Eindeutig ist dieser Schluß allerdings nicht, es ändert sich ja die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen mit dem Druck. Man müßte also für eine genaue Beurteilung der Sachlage die Anregungsfunktion der Linien kennen oder noch besser eine Versuchsanordnung verwenden, bei welcher die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen auch bei einer Veränderung des Druckes die gleiche bleibt. Letzteres ist der Fall, wenn in einem Elektronenstoßrohr ein Elektronenstrahl einen Weg durchläuft, welcher kürzer ist als die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Versuche, die in dieser Richtung begonnen wurden, konnten aus äußeren Gründen nicht weitergeführt werden. Hingegen wurden die Anregungsfunktionen einiger Neonlinien bestimmt, worüber jetzt berichtet werden soll.

---

* W. Ende, ZS. f. Phys. **56**, 503, 1929.
** H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.
*** H. B. Dorgelo u. W. de Groot, ZS. f. Phys. **36**, 897, 1926.

Experimentelles. Die Anordnung für Messung von Anregungsfunktionen ist in den Arbeiten über Anregungsfunktionen von Helium-* und Quecksilberlinien** zur Genüge beschrieben. Eine wesentliche Erschwerung der Messungen bei Neon lag darin, daß die Intensität erheblich schwächer

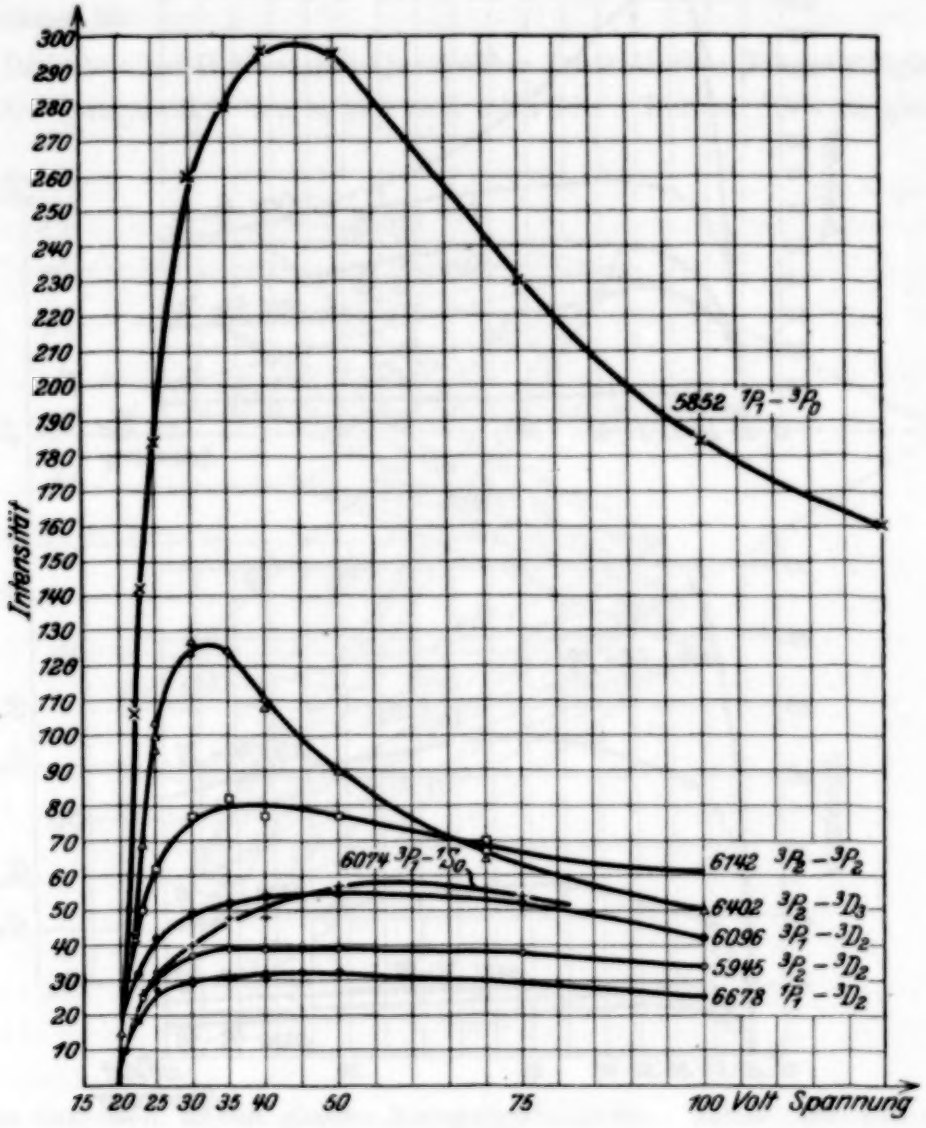


Fig. 1.

ist als bei Quecksilber und Helium und obendrein die spektrale Lage der Linien im Roten sehr ungünstig ist. Daher war bei dem zur Verfügung stehenden Spektrographen vom Öffnungsverhältnis 1 : 12 mindestens

* W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.
** W. Schaffernicht, ebenda **62**, 105, 1930.

1 Stunde Belichtungszeit pro Aufnahme erforderlich. Um die Anregungsfunktion in zwölf Voltstufen festlegen zu können, mußten also alle Versuchsbedingungen während dieser 12 Stunden konstant gehalten werden.

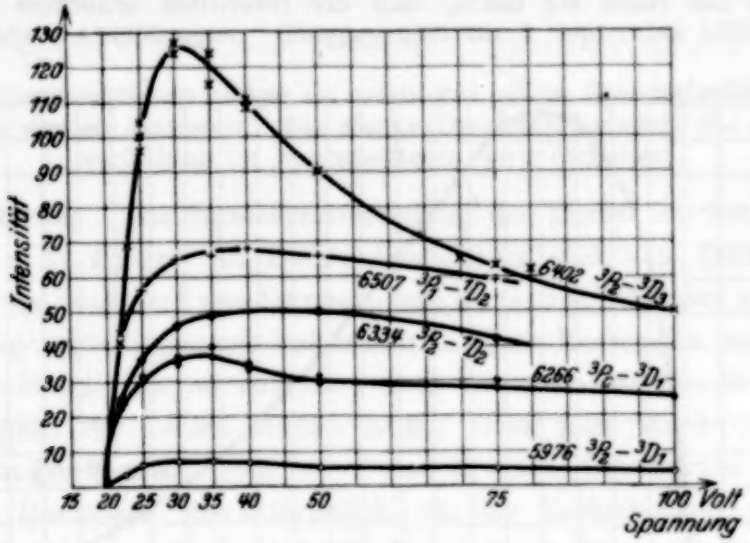


Fig. 2.

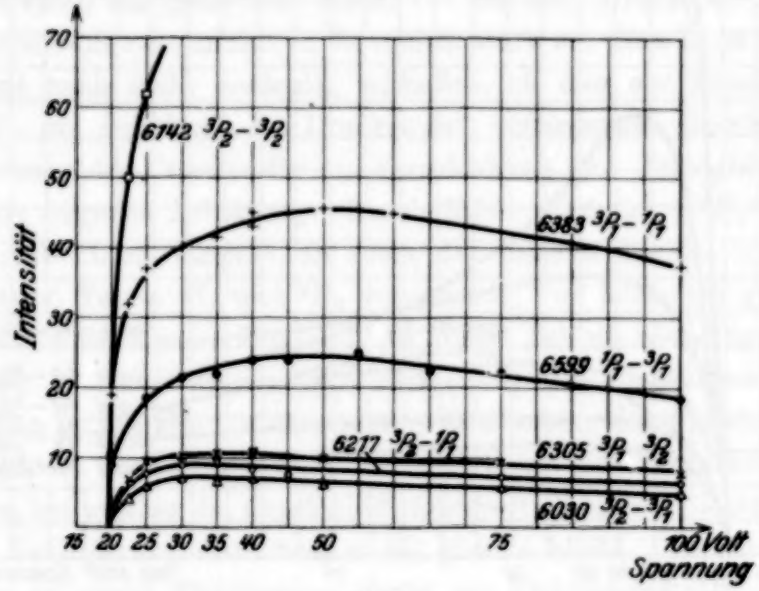


Fig. 3.

Infolgedessen liegen die Meßpunkte lange nicht so gut wie bei den entsprechenden Untersuchungen an Quecksilber- und Heliumlinien.

Ergebnisse. In den Fig. 1, 2 und 3 sind die gemessenen Anregungsfunktionen eingezeichnet. Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien für 25 Volt wurden aus der Arbeit von W. Ende entnommen. Die Anregungsfunktionen der einzelnen Linien sind also hier miteinander ver-

gleichbar (im Gegensatz zu den früheren Messungen des Verfassers und von W. Schaffernicht an Helium und Quecksilber, wo die Intensitätsverteilung nicht bekannt war). Der Ordinatenmaßstab in Fig. 3 ist doppelt so groß wie in Fig. 1 und 2. Die Termbezeichnung ist dem Termschema von F. Hund entnommen, das der Vollständigkeit halber in Fig. 4 nochmals gezeichnet ist.

Die schon bei Helium und Quecksilber konstatierten Gesetzmäßigkeiten der Anregungsfunktionen zeigen sich auch hier: Linien, die vom gleichen

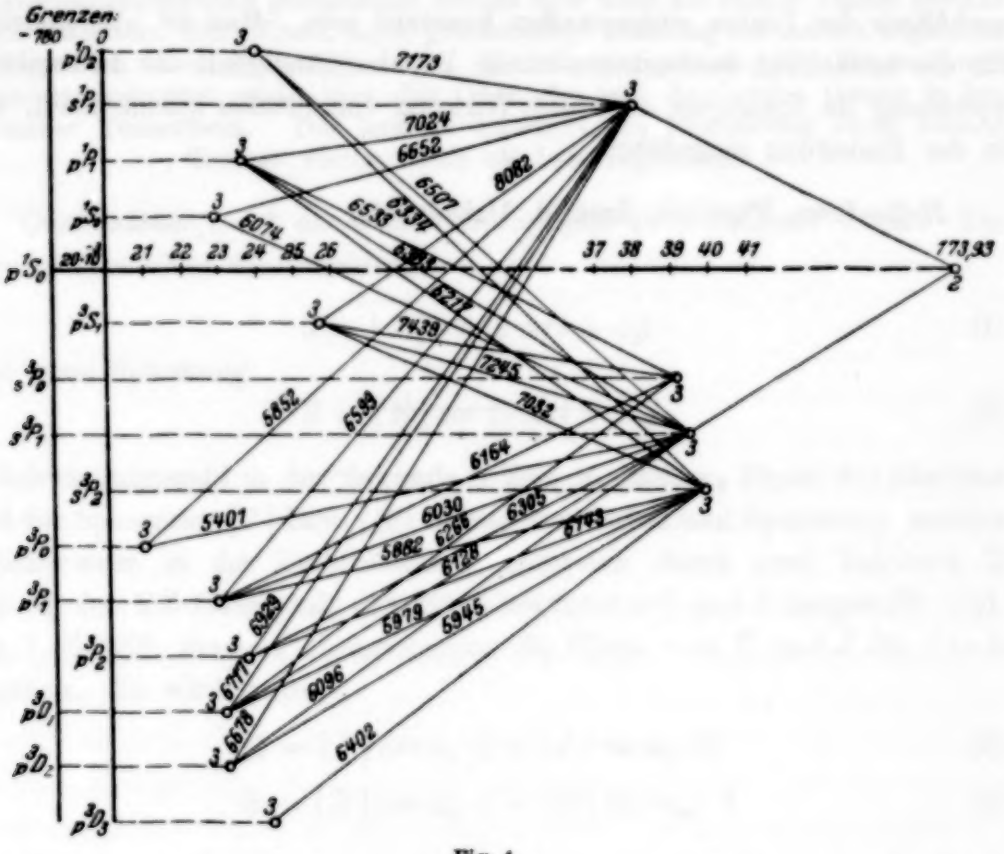


Fig. 4.

Term ausgehen, haben gleiche Anregungsfunktion. Linien, die von einem Tripletterm ausgehen, haben meist steilere Maxima, als Linien, die von einem Singuletterm ausgehen. Ganz besonders steil ist die Anregungsfunktion der vom $^3D_3$-Term ausgehenden Linie 6402 und besonders flach ist die Anregungsfunktion der vom $^1S_0$-Term ausgehenden Linie 6074. Im allgemeinen sind die Anregungsfunktionen der Neonlinien wesentlich flacher als die der Heliumlinien und diese wieder flacher als die der Quecksilberlinien.

Versuchen wir, aus diesen Messungen einiges für die oben erwähnte Intensitätsverschiebung im Neonspektrum mit dem Druck auszusagen. Bei sehr hohen Drucken, wenn die Geschwindigkeit der Elektronen nur wenig über der Anregungsspannung liegt, dann dürfte 5882 relativ zu 6402 schwach herauskommen, erstens wegen seines etwas größeren Anregungspotentials und zweitens wegen seiner flacheren Anregungsfunktion. Doch ist der Unterschied zwischen den beiden Linien nicht so sehr groß. Bei Elektronengeschwindigkeiten, welche wesentlich über der Anregungsspannung liegen, müßte die Anregung der Terme und damit das Intensitätsverhältnis der Linien einigermaßen konstant sein. Man ist also geneigt, für die tatsächlich beobachtete starke Druckabhängigkeit der Intensitätsverteilung im Spektrum doch eine Wirkung von Stößen anzunehmen, wie in der Einleitung ausgeführt.

Halle-Jena, Physikal. Inst. d. Universität.

Kovariante Tensorformen des Ohmschen und des Jouleschen Gesetzes.

Von **A. Byk** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1930.)

Der Wechselstromwiderstand läßt sich als komplexe Größe mit Hilfe der Quaternionenrechnung geometrisch deuten oder auch als ebener Tensor zweiter Stufe auffassen. Bei affinen, durch gleichmäßige Dehnung der Achsen ergänzten orthogonalen Transformationen des Koordinatensystems der Strom- und Spannungsvektoren erhält man das Ohmsche und Joulesche Gesetz in kovarianter Tensorform. Das letztere erfordert die Einführung eines ebenen Tensors vierter Stufe als Leistungstensor.

Quaternionenform† der Wechselstromgrößen in invarianter Ebene. Die Stromstärke eines Wechselstroms

$$J = |J| \cos(2\pi f t + \alpha_1) \tag{1}$$

und seine Spannung

$$E = |E| \cos(2\pi f t + \alpha_2) \tag{2}$$

(f Schwingungszahl in der Sekunde, t Zeit, α_1 bzw. α_2 Phase des Stromes und der Spannung, $|J|$ bzw. $|E|$ Betrag von Strom und Spannung) werden üblicherweise in der Elektrotechnik graphisch durch zwei Vektoren $\mathfrak{J}$ bzw. $\mathfrak{E}$ der YZ-Ebene mit den Einheitsvektoren $\mathfrak{j}$ und $\mathfrak{k}$ dargestellt (vgl. Fig. 1, S. 520), deren Y-Komponenten die Werte von E und J für $t = 0$ angeben. Es wird dann:

$$\mathfrak{J} = |J| \cos\alpha_1 \cdot \mathfrak{j} + |J| \sin\alpha_1 \cdot \mathfrak{k}, \tag{3}$$

$$\mathfrak{E} = |E| \cos\alpha_2 \cdot \mathfrak{j} + |E| \sin(\alpha_2) \cdot \mathfrak{k}. \tag{4}$$

Die rechten Seiten von (1) und (2) können für $t = 0$ aus als die Realteile der komplexen Größen

$$\mathfrak{J}^* = |J| e^{i\alpha_1}, \tag{5}$$

$$\mathfrak{E}^* = |E| e^{i\alpha_2} \tag{6}$$

† Diese Auffassung, welche von mehr elektrotechnischem als physikalischem Interesse ist, ist vom Verfasser ausführlich in einer Mitteilung „Komplexe und ebene Vektorrechnung in der Wechselstromtechnik" durchgeführt worden, die in dem Sammelband „Forschung und Technik; im Auftrage der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft, herausgegeben von W. Petersen" (Berlin 1930 bei J. Springer) S. 84–103 erschienen ist.

aufgefaßt werden. Wird der Wechselstromwiderstand W ebenfalls als komplexe Größe

$$W = |W| \cdot e^{i\varphi} = W_w + i W_b \tag{7}$$

dargestellt, so gilt der formell dem Ohmschen Gesetz für Gleichstrom entsprechende Ansatz:

$$\mathfrak{E}^* = W \cdot \mathfrak{J}^*, \tag{8}$$

wobei

$$W_w = \frac{|E|}{|J|} \cos(\alpha_2 - \alpha_1), \tag{9}$$

$$W_b = \frac{|E|}{|J|} \sin(\alpha_2 - \alpha_1) \tag{10}$$

den Ohmschen Widerstand und die Reaktanz des Stromkreises bedeuten und wobei sich für ein fest bestimmtes physikalisches Widerstandsgebilde aus Ohmschen Widerständen, Selbstinduktionen und Kondensatoren W_w und W_b unabhängig von $\mathfrak{E}^*$ und $\mathfrak{J}^*$ ergeben.

Man kann bei vektorieller Darstellung von Strom und Spannung nach der angemessenen Darstellung des Widerstandes fragen, eine Frage, die bisher noch nicht zu einer klaren Entscheidung geführt hat, da etwa Kafka behauptet, daß er ebenfalls ein Vektor sei, während Natalis† dies bestreitet. Bei der vektoriellen Formulierung des Ohmschen Gesetzes:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{W} \cdot \mathfrak{J} \tag{11}$$

handelt es sich um die Natur des Operators $\mathfrak{W}$, der den Vektor $\mathfrak{J}$ in den Vektor $\mathfrak{E}$ überführt. Gemäß den in der Physik üblichen Methoden erscheint es am natürlichsten, $\mathfrak{W}$ als einen Tensor aufzufassen, der das ebene Vektorfeld der $\mathfrak{J}$ in das ebene Vektorfeld der $\mathfrak{E}$ verwandelt. Da indes eine solche Behandlung, auf die weiter unten eingegangen wird, nicht zum Anschluß an die Form (7) und (8) des Ohmschen Gesetzes führt, so soll zunächst kurz gezeigt werden††, daß ein solcher Anschluß zu erzielen ist, wenn man den Operator als Quaternion betrachtet.

Ein Quaternion läßt sich als Summe eines räumlichen Vektors und eines Skalars in der Form

$$Q = A\mathfrak{i} + B\mathfrak{j} + C\mathfrak{k} + D \tag{12}$$

† Vgl. Kafka u. Natalis, Elektrot. ZS. **46**, 636, 1925.
†† Vgl. oben S. 517, Anm.

(i Einheitsvektor der X-Achse) darstellen. Q wird ein multiplikativer Operator von bestimmter Bedeutung, wenn man als Regeln für die Bildung der Produkte der Einheitsvektoren festsetzt:

$$\mathfrak{i} \cdot \mathfrak{j} = \mathfrak{k}, \tag{13}$$

$$\mathfrak{j} \cdot \mathfrak{i} = -\mathfrak{k} \tag{14}$$

und zyklisch;

$$\mathfrak{i}^2 = \mathfrak{j}^2 = \mathfrak{k}^2 = -1. \tag{15}$$

Die Anwendung von Q auf einen räumlichen Vektor

$$\mathfrak{v} = a_1 \mathfrak{i} + b_1 \mathfrak{j} + c_1 \mathfrak{k}$$

liefert wieder einen räumlichen Vektor, wenn

$$A a_1 + B b_1 + C c_1 = 0.$$

Einsetzen von (7), (9), (10) und (3) mit

$$\mathfrak{W} = W \tag{16}$$

in (11) zeigt unter Berücksichtigung von (4), daß das Ohmsche Gesetz für die Vektoren mit dem Ansatz erfüllt ist:

$$\mathfrak{W} = W_s + \mathfrak{i} W_a. \tag{17}$$

Dabei ist aber $\mathfrak{W}$ nicht mehr als komplexe Größe, sondern als spezielles Quaternion von durchaus reeller geometrischer Bedeutung aufzufassen, welches einen ebenen Vektor $\mathfrak{J}$ unter gleichzeitiger Betragsänderung durch Drehung um die X-Achse herum innerhalb der YZ-Ebene in einen anderen Vektor $\mathfrak{E}$ überführt. $\mathfrak{W}$ kann dabei nicht nur nach Art einer komplexen Größe gemäß (15) mit dem Einheitsvektor i, sondern auch gemäß (13) und (14) mit den Einheitsvektoren j bzw. k multiplikativ verknüpft werden. Dieser Umstand ermöglicht es eben, $\mathfrak{W}$ nach (11) mit den Strom- und Spannungsvektoren in Beziehung zu setzen, während für W als komplexe Größe nach (8) nur eine multiplikative Verknüpfung mit den komplexen Formen von Strom und Spannung möglich ist. Ein Vektor ist der Widerstand hiernach nicht; wohl aber fallen Strom- und Spannungsvektoren sowie Widerstände unter den gemeinschaftlichen Begriff des Quaternions, da sowohl die einen wie die anderen durch Spezialisierung aus dem Ausdruck (12) hervorgehen, die ersteren mit $A = D = 0$, die letzteren mit $B = C = 0$.

Während sich Ströme, Spannungen und Widerstände bei komplexer Darstellung sämtlich in der Gaußschen Zahlenebene als Strecken darstellen lassen, ist es nicht möglich, den Widerstand in der Vektorebene der Ströme und Spannungen unmittelbar als Strecke zur Anschauung zu

bringen, weil er eben kein Vektor ist. Natalis hat versucht, diesem Übelstand dadurch abzuhelfen*, daß er einen Bezugsvektor, und zwar entweder Bezugsstrom oder Bezugsspannung, festlegte und daß er dann den Widerstand durch einen Vektor darstellte, von dem angenommen wird, daß er ein Vektorverhältnis zu dem betreffenden Bezugsvektor repräsentiert. Allerdings wird dadurch die Dimension des Widerstandes willkürlich verändert. Doch kann man auch Widerstandsvektoren von der Dimension eines Widerstandes selbst erhalten, indem man etwa den dimensionslosen Einheitsvektor j als Bezugsvektor benutzt. Umgekehrt lassen sich in Fig. 1 die komplexen Strom- und Spannungsgrößen als Verhältnisse der Strom- und Spannungsvektoren zum Einheitsvektor j auffassen.

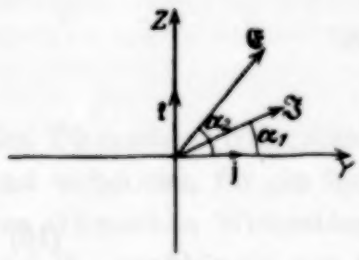


Fig. 1.

Vom gruppentheoretischen Standpunkt aus liegt die Bevorzugung der komplexen Größen bzw. der Operatoren der Form (17) vor den Vektoren darin, daß zwar beide Größenarten bezüglich Addition und Subtraktion eine Gruppe bilden, daß dies aber bei der Multiplikation und Division nur für die ersteren, nicht aber für die letzteren der Fall ist. Die Bildung von Widerständen durch Division von Spannungs- und Stromvektoren oder auch von Leistungen durch Multiplikation beider Arten von Vektoren führt daher aus dem Gebiet der Darstellbarkeit durch Vektoren heraus, während Quotienten und Produkte komplexer Größen nach wie vor komplexe Größen sind.

Die angegebenen Beziehungen lassen sich ohne weiteres auf das Ohmsche Gesetz in der Leitfähigkeitsform

$$\mathfrak{J} = L \cdot \mathfrak{E} \tag{18}$$

ausdehnen.

Tensorform der Wechselstromgrößen in invarianter Ebene. Wenn man in (11) an Stelle der Multiplikationsregeln der Quaternioneneinheiten diejenigen der tensoriellen Einheiten setzt, so tritt für das spezielle Quaternion $\mathfrak{W}$ als Operator ein spezieller Tensor zweiter Stufe $\mathfrak{W}'$ auf, dessen Komponenten sich aus der Forderung (11) bestimmen lassen. Ein Tensor zweiter Stufe, eine Dyade, ist bei arithmetischer Auffassung, die am deutlichsten das Verhältnis zu den Quaternionen vermittelt, wenn wir uns wie ausreichend auf die in der YZ-Ebene darstellbaren Einheitsvektoren

* Die Berechnung von Gleich- und Wechselstromsystemen, 2. Aufl., S. 11, Gleichungen (9a) und (9b). Berlin 1924.

beschränken, eine komplexe Größe höherer Ordnung mit vier Einheiten $\mathfrak{j}\mathfrak{j}$, $\mathfrak{k}\mathfrak{k}$, $\mathfrak{j}\mathfrak{k}$, $\mathfrak{k}\mathfrak{j}$, welche im Gegensatz zu den Produkten und Quadraten im Quaternionensinne [vgl. (13) bis (15)] nicht auf Einheitsvektoren zurückführen, sondern Größen einer besonderen Art sind. Doch sind ihre Multiplikationsregeln untereinander und mit den Einheitsvektoren solche, daß man bei der Multiplikation im Gebiet der Einheitsvektoren und Einheitstensoren verbleibt. Das System der tensoriellen Einheiten ist demnach ein arithmetisches System zweiter Stufe, demgegenüber dasjenige der Quaternioneneinheiten ein arithmetisches System erster Stufe darstellt. Bei der tensoriellen Multiplikation ist, wenn man, an Stelle von $\mathfrak{j}$ und $\mathfrak{k}$, $\mathfrak{i}_2$ bzw. $\mathfrak{i}_3$ setzt:

$$\mathfrak{i}_s \cdot (\mathfrak{i}_n \mathfrak{i}_m) = (\mathfrak{i}_m \mathfrak{i}_n) \cdot \mathfrak{i}_s = \mathfrak{i}_m \cdot (\mathfrak{i}_n \cdot \mathfrak{i}_s)_s = \begin{cases} \mathfrak{i}_m \cdot 1 = \mathfrak{i}_m & \text{für } n = s \\ \mathfrak{i}_m \cdot 0 = 0 & \text{„ } n \neq s \end{cases} \tag{19}$$

$$(\mathfrak{i}_m \mathfrak{i}_n) \cdot (\mathfrak{i}_s \mathfrak{i}_t) = (\mathfrak{i}_n \cdot \mathfrak{i}_s)_s \cdot (\mathfrak{i}_m \mathfrak{i}_t) = \begin{cases} 1 \cdot (\mathfrak{i}_m \mathfrak{i}_t) & \text{für } n = s \\ 0 \cdot (\mathfrak{i}_m \mathfrak{i}_t) & \text{„ } n \neq s \end{cases} \tag{20}$$

Dabei bezeichnet $(\mathfrak{i}_m \cdot \mathfrak{i}_n)_s$ ein skalares Produkt und $\mathfrak{i}_m \mathfrak{i}_n$ eine tensorielle Einheit.

Der dyadische Operator

$$\mathfrak{W}' = a_{22} \mathfrak{j}\mathfrak{j} + a_{23} \mathfrak{j}\mathfrak{k} + a_{32} \mathfrak{k}\mathfrak{j} + a_{33} \mathfrak{k}\mathfrak{k} \tag{21}$$

ist nach (3) und (4) durch die Beziehung gegeben:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{W}' \cdot \mathfrak{J} \tag{22}$$

bzw.

$$|E| \cdot (\cos \alpha_2 \cdot \mathfrak{j} + \sin \alpha_2 \cdot \mathfrak{k}) = \mathfrak{W}' \cdot |J| \cdot (\cos \alpha_1 \cdot \mathfrak{j} + \sin \alpha_1 \cdot \mathfrak{k}). \tag{23}$$

Bei Ausmultiplizieren der rechten Seite von (23) erhält man unter Berücksichtigung von (21) und (19), indem man die Koeffizienten von $\mathfrak{j}$ und $\mathfrak{k}$ auf beiden Seiten einander gleichsetzt:

$$a_{22} |J| \cos \alpha_1 + a_{23} |J| \sin \alpha_1 = |E| \cos \alpha_2, \tag{24}$$

$$a_{32} |J| \cos \alpha_1 + a_{33} |J| \sin \alpha_1 = |E| \sin \alpha_2. \tag{25}$$

Multiplikation von (24) mit $\cos \alpha_1$ und von (25) mit $\sin \alpha_1$ mit nachfolgender Addition von (24) und (25) liefert

$$\frac{|E|}{|J|} \cos (\alpha_2 - \alpha_1) = \frac{a_{22} \operatorname{ctg}^2 (\alpha_1) + (a_{23} + a_{32}) \operatorname{ctg} (\alpha_1) + a_{33}}{\operatorname{ctg}^2 (\alpha_1) + 1}. \tag{26}$$

Der Widerstand und damit auch der tensorielle Widerstandsoperator hängt nach (9) und (10) ausschließlich von den durch die linke Seite von (26) und durch W_a gekennzeichneten Funktionen von $|E|$, $|J|$, α_1, α_2 ab. Damit aber nicht etwa die Tensorkomponenten von α_1 allein abhängig

werden, ist nach (26) erforderlich, daß der Quotient auf der rechten Seite dieser Gleichung sich auf eine Konstante reduziert. Ausführung der Division zeigt, daß dies nur der Fall ist, wenn

$$a_{22} = a_{33} \tag{27}$$

und

$$a_{23} = -a_{32}, \tag{28}$$

womit also der Ohmsche Widerstand

$$W_s = \frac{|E|}{|J|}\cos(\alpha_2 - \alpha_1) = a_{22} = a_{33}. \tag{29}$$

Multiplikation von (24) mit $\sin\alpha_1$ und (25) mit $\cos\alpha_1$ bei nachfolgender Subtraktion der Gleichung (24) von (25) liefert

$$\frac{|E|}{|J|}\sin(\alpha_2 - \alpha_1) = \frac{a_{32}\operatorname{ctg}^2(\alpha_1) + (a_{33} - a_{22})\operatorname{ctg}(\alpha_1) - a_{23}}{\operatorname{ctg}^2(\alpha_1) + 1}, \tag{30}$$

ein Ausdruck, der sich mit (27) und (28), wie es nach (10) sein muß, ebenfalls auf eine Konstante reduziert, und zwar wird dann

$$W_a = \frac{|E|}{|J|}\sin(\alpha_2 - \alpha_1) = a_{32} = -a_{23}. \tag{31}$$

Die Widerstandsdyade wird somit nach (21), (29), (31)

$$\begin{aligned}\mathfrak{W}' &= \frac{|E|}{|J|}\cos(\alpha_2 - \alpha_1)(\mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k}) + \frac{|E|}{|J|}\sin(\alpha_2 - \alpha_1)(\mathfrak{k}\mathfrak{j} - \mathfrak{j}\mathfrak{k}) \\ &= W_s(\mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k}) + W_a(\mathfrak{k}\mathfrak{j} - \mathfrak{j}\mathfrak{k}).\end{aligned} \tag{32}$$

Als skalare Faktoren der Einheiten treten hier dieselben aus Betrag und Phase von Strom und Spannung gebildeten Ausdrücke auf wie in den komplexen Widerstandsausdrücken der Gleichung (7).

(32) und (22) einerseits, (17) und (11) andererseits fordern wegen der Unabhängigkeit von W_s und W_a voneinander die Identitäten

$$W_s \cdot \mathfrak{I} = W_s(\mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k}) \cdot \mathfrak{I}, \tag{33}$$

$$(W_a\mathfrak{i}) \cdot \mathfrak{I} = -W_a(\mathfrak{j}\mathfrak{k} - \mathfrak{k}\mathfrak{j}) \cdot \mathfrak{I}. \tag{34}$$

(33) ist erfüllt, da die Fundamentaldyade $I = \mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k}\,\mathfrak{I}$ in sich selbst überführt. Sofern die Quaternionenmultiplikationen $\mathfrak{i}\cdot\mathfrak{j}$ und $\mathfrak{i}\cdot\mathfrak{k}$ zweier ungleicher Einheitsvektoren nach (13) und (14) mit den vektoriellen Multiplikationen übereinstimmen, wird (34)

$$[\mathfrak{I} \cdot (W_a\mathfrak{i})] = W_a(\mathfrak{j}\mathfrak{k} - \mathfrak{k}\mathfrak{j}) \cdot \mathfrak{I}. \tag{35}$$

Der Vektor $W_a \mathfrak{i}$ ist der halbe erste invariante Vektor der antisymmetrischen Dyade rechts. (35) drückt eine bekannte Identität zwischen einer solchen Dyade und ihrer vektoriellen Invarianten aus, wonach die vektorielle Multiplikation mit einem Vektor durch eine skalare Multiplikation mit einer antisymmetrischen Dyade ersetzbar ist †.

Zur geometrischen Darstellung der Dyaden vom Typus der Gleichung (32), der Widerstandsdyade, die sich aus einer symmetrischen Teildyade mit dem Faktor $\mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k}$ und einer antisymmetrischen mit dem Faktor $\mathfrak{k}\mathfrak{j} - \mathfrak{j}\mathfrak{k}$ zusammensetzen, kann man zwei Drehungsinvarianten dieser Dyaden benutzen, von denen die eine nur vom symmetrischen, die andere nur vom antisymmetrischen Teil abhängt.

Eine skalare Invariante der ersten Art wird erhalten, indem man in (32) an Stelle der dyadischen die skalare, eine vektorielle Invariante der zweiten Art, indem man an Stelle der dyadischen die vektorielle Multiplikation setzt. Nach den allgemeinen Regeln der skalaren und vektoriellen Multiplikation der Einheiten erhält man:

$$\frac{1}{2} W_I = \frac{|E|}{|J|} \cos(\alpha_2 - \alpha_1), \tag{36}$$

$$\frac{1}{2} W_* = -\frac{|E|}{|J|} \sin(\alpha_2 - \alpha_1) \cdot \mathfrak{i}. \tag{37}$$

Der Vektor W_* ist ein solcher senkrecht zur Ebene der Strom- und Spannungsvektoren. Die geometrische Deutung des Skalars W_I ergibt sich mittels des reziproken Maßellipsoids, das zu dem symmetrischen Anteil W_s der Widerstandsdyade gehört. Für eine räumliche symmetrische Dyade ψ ist

$$\mathfrak{r}' \cdot \psi^{-2} \cdot \mathfrak{r}' = 1$$

die Gleichung eines Ellipsoids, des sogenannten Maßellipsoids, in welches die Einheitskugel durch die Dyade ψ übergeführt wird, wobei $\mathfrak{r}'$ den Radiusvektor der Punkte des Ellipsoids bedeutet. Für die ebene Dyade $W_s(\mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k})$ tritt an Stelle des Maßellipsoids eine Maßellipse, bei Gleichheit der Koeffizienten der symmetrischen Dyade ein Maßkreis, in welchen der Einheitskreis durch $W_s(\mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k})$ übergeführt wird. Da $\mathfrak{r}' = W_s \cdot (\mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k}) \cdot \mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r} = W_s^{-1}(\mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k}) \cdot \mathfrak{r}'$ und da die Gleichung des Einheitskreises $\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{r} = 1$ ist, so wird die Gleichung des Maßkreises

$$\{W_s^{-1}(\mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k}) \cdot \mathfrak{r}'\} \cdot \{W_s^{-1}(\mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k}) \cdot \mathfrak{r}'\} = 1.$$

† Vgl. M. Lagally, Vektorrechnung, Leipzig 1928, bezüglich der mathematischen Grundlagen der Tensoralgebra.

Wird $\mathfrak{r}' = y \cdot \mathfrak{j} + z \cdot \mathfrak{k}$ gesetzt, so ist

$$(W_s^{-1} y \cdot \mathfrak{j} + W_s^{-1} z \cdot \mathfrak{k}) \cdot (W_s^{-1} y \cdot \mathfrak{j} + W_s^{-1} z \cdot \mathfrak{k}) = W_s^{-2} (y^2 + z^2) = 1$$

bzw.

$$y^2 + z^2 = W_s^2 = \left\{ \frac{|E|}{|J|} \cos(\alpha_2 - \alpha_1) \right\}^2 .$$

Die halbe skalare Invariante ist also der Radius des Maßkreises des symmetrischen Anteils der Widerstandsdyade.

Zeichnet man (Fig. 2) den Maßkreis $BB'B''$ in der YZ-Ebene mit dem Anfangspunkt O als Mittelpunkt und trägt auf der X-Achse die vektorielle Invariante $\frac{1}{2} W_* = OA$ ab, so gibt der Kreiskegel, der A zur

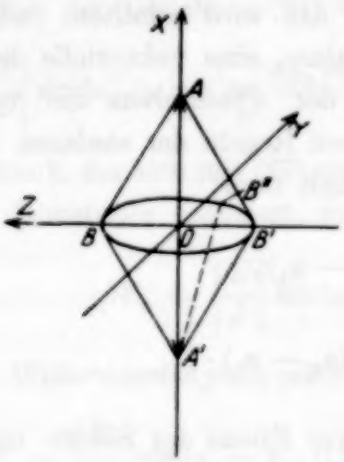


Fig. 2.

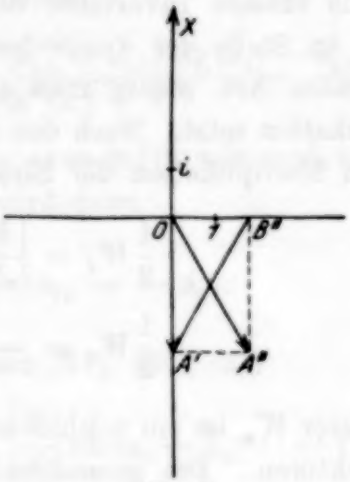


Fig. 3.

Spitze hat und die YZ-Ebene im Kreise $BB'B''$ schneidet, ein vollständiges geometrisches Bild der Widerstandsdyade $\mathfrak{W}'$. Der Radius des Sennittkreises gibt den Ohmschen Widerstand $\frac{|E|}{|J|} \cos(\alpha_2 - \alpha_1)$, der Abstand der Kegelspitze von der Schnittebene die mit umgekehrten Vorzeichen genommene induktive oder kapazitive Reaktanz $-\frac{|E|}{|J|} \sin(\alpha_2 - \alpha_1)$. Trägt man statt des Vektors $\frac{1}{2} W_*$ den entgegengesetzten Vektor $-\frac{1}{2} W_* = OA'$ auf, so werden Kreisradius und Achsenabschnitt unmittelbar gleich dem reellen und imaginären Widerstandsanteil der komplexen Auffassung. Legt man eine beliebige Ebene durch die Kegelachse und betrachtet sie als Gaußsche Zahlenebene (Fig. 3), so braucht man nur die Erzeugende $A'B''$ des Kegels durch die zweite Diagonale OA'' im Rechteck $A'OB''A''$ zu ersetzen, um die übliche Darstellung des komplexen Widerstandes zu erhalten. Man kann daher bei Addition, Multiplikation

und Division von Widerstandsdyaden bezüglich der Erzeugenden des Kegels geometrisch genau so verfahren, wie man es bei der komplexen Rechnung gewohnt ist.

Die Darstellung der Widerstände durch die Erzeugenden des Kegels auf Grund der dyadischen Auffassung hat vor der Deutung mittels komplexer Größen bzw. Quaternionen (vgl. S. 520) den Vorzug, daß der Raum zur vollständigen Darstellung der Spannungs- und Stromvektoren einerseits, der Widerstandsgrößen andererseits ausreicht. Die verschiedenartige Rolle des Ohmschen Widerstandes und der Reaktanz findet hier ihren angemessenen Ausdruck. Dem ersteren kommt als Kreisradius keinerlei Richtung zu, und die Richtung der Schnittebene durch die Kegelachse ist dementsprechend willkürlich. Die letztere aber besitzt eine Richtung, und zwar senkrecht zur Ebene der Strom- und Spannungsvektoren, da ihre Wirkung eben die Drehung der Richtung des Strom- in diejenige des Spannungsvektors ist.

Für kleine Änderungen des Ohmschen Widerstandes und kleine Reaktanzen sind die ersteren allein durch die Betragsänderungen, die letzteren allein durch die Richtungsänderungen der Stromvektoren gegeben. Da Spannung und Strom von verschiedener Dimension sind, so hängt der Wert der beiden Faktoren der Dyade von den gewählten Einheiten ab. Um das Verhalten der Spannung bei Widerstandsänderungen in der Nähe eines bestimmten, rein Ohmschen Widerstandes $\frac{|E_0|}{|J_0|}$ zu übersehen, betrachtet man daher zweckmäßig statt des Spannungsvektors den Stromvektor:

$$\mathfrak{E}\cdot\frac{|J_0|}{|E_0|}=\left\{\frac{|J_0|}{|E_0|}\cdot\frac{|E|}{|J|}\cos(\alpha_2-\alpha_1)(\mathfrak{j}\mathfrak{j}+\mathfrak{k}\mathfrak{k})+\frac{|J_0|}{|E_0|}\cdot\frac{|E|}{|J|}\sin(\alpha_2-\alpha_1)(\mathfrak{k}\mathfrak{j}-\mathfrak{j}\mathfrak{k})\right\}\cdot\mathfrak{I}.$$

Wird dann gesetzt:

$$\frac{|E|}{|J|}=\frac{|E_0|}{|J_0|}(1+\delta),$$

so ist wegen der angenommenen Größenordnungsverhältnisse

$$\mathfrak{E}\cdot\frac{|J_0|}{|E_0|}=\left\{\frac{\frac{|E|}{|J|}}{\frac{|E_0|}{|J_0|}}(\mathfrak{j}\mathfrak{j}+\mathfrak{k}\mathfrak{k})+(\alpha_2-\alpha_1)(\mathfrak{k}\mathfrak{j}-\mathfrak{j}\mathfrak{k})\right\}\cdot\mathfrak{I}$$

$$=\{I+\delta I+(\alpha_2-\alpha_1)(\mathfrak{k}\mathfrak{j}-\mathfrak{j}\mathfrak{k})\}\cdot\mathfrak{I}. \qquad (38)$$

Geht man statt von dem einzelnen Stromvektor von dem ebenen Felde der Stromvektoren aus, d. h. von solchen von beliebigem Betrag und beliebiger Phase, so vermittelt (38) eine infinitesimale Verzerrung der Stromvektorebene. Das dem Ohmschen Widerstand entsprechende δ ist dabei die in diesem Falle von der Richtung unabhängige, gleichmäßige Längsdilatation, das der Reaktanz entsprechende $\alpha_2 - \alpha_1$ die reine Drehung des Stromvektorfeldes um die zur Vektorebene senkrechte X-Achse. Die Ausweitung des aus der Y- und Z-Achse gebildeten rechten Winkels

$$\tfrac{1}{2}(a_{23} + a_{32}) = \tfrac{1}{2}(\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_2 - \alpha_1) = 0$$

verschwindet. Die Verzerrung (38) ist also eine kleine, winkeltreue, gleichmäßige Dehnung und Drehung des Stromvektorfeldes. Das muß in der Tat so sein, da nur eine winkeltreue und gleichmäßige Verzerrung einem Stromvektor eine von seiner Anfangslage unabhängige Betrags- und Winkeländerung erteilt. Die durch Division mit dem rein Ohmschen Ausgangswiderstand $\frac{|E_0|}{|J_0|}$ auf eine reine, dimensionslose Zahl reduzierte Widerstandsgröße in der geschweiften Klammer der ersten Zeile von (38) hängt im Ohmschen Widerstand, dem Faktor der symmetrischen Dyade, nur von der Betragsänderung $\frac{|E|}{|J|}$ beim Übergang von Strom zu Spannung, bezogen auf die Ausgangsbetragsänderung $\frac{|E_0|}{|J_0|}$, ab, in der Reaktanz nur von dem Phasenunterschied $\alpha_2 - \alpha_1$ zwischen Spannung und Strom.

Die Ausführungen dieses Abschnitts lassen sich auf den zu dem Widerstandstensor reziproken Leitfähigkeitstensor $\mathcal{A}$ sowie auf die die Wirk- und Blindleistung zusammenfassenden Leistungstensoren $\frac{|J|^2}{2}\mathfrak{W}'$ und $\frac{|E|^2}{2}\mathcal{A}$ ausdehnen.

Kovariante Tensorform des Ohmschen Gesetzes. Die volle physikalische Bedeutung des Tensorbegriffs entfaltet sich, wie das Beispiel der Relativitätstheorie gezeigt hat, erst wenn man Transformationen des Koordinatensystems mit in Betracht zieht.

Entsprechen etwa die Achsen des ursprünglichen Koordinatensystems der Spannungen und Ströme den Beträgen von 1 Volt und 1 Amp., so bedeutet eine Dehnung beider Achsen im Verhältnis $\varkappa$, daß man nach der Transformation die Maßzahlen der Vektorkomponenten von Spannung und Strom auf $\varkappa$ Volt bzw. $\varkappa$ Amp. beziehen will (vgl. Fig. 4). An Stelle der Indizes x, y, z wird künftig 1, 2, 3 verwendet, und die Grundvektoren,

die keine Einheitsvektoren zu sein brauchen, werden, je nachdem sie ko- oder kontravariant sind, mit $\mathfrak{e}_{(i)}$ oder $\mathfrak{e}^{(i)}$ bezeichnet.

An der physikalischen Bedeutung der Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{J}$ hat sich zunächst durch die gleichmäßige Achsendehnung noch nichts geändert. Zwar sind im transformierten System die kontravarianten Maßzahlen der Vektorkomponenten $\mathfrak{E}^{(2)}$, $\mathfrak{E}^{(3)}$, $\mathfrak{J}^{(2)}$, $\mathfrak{J}^{(3)}$ umgekehrt der Achsendehnung transformiert, so daß $\overline{\mathfrak{E}^{(2)}} = (1/\varkappa)\,\mathfrak{E}^{(2)}$, und entsprechend für die übrigen Komponenten, wobei die Überstreichung das transformierte System andeutet. Aber die Beträge von Spannung und Strom, die metrischen Fundamentalformen $\mathfrak{E}^{(2)}\,\mathfrak{E}_{(2)} + \mathfrak{E}^{(3)}\,\mathfrak{E}_{(3)}$ und $\mathfrak{J}^{(2)}\,\mathfrak{J}_{(2)} + \mathfrak{J}^{(3)}\,\mathfrak{J}_{(3)}$ sind gegen die Transformation invariant.

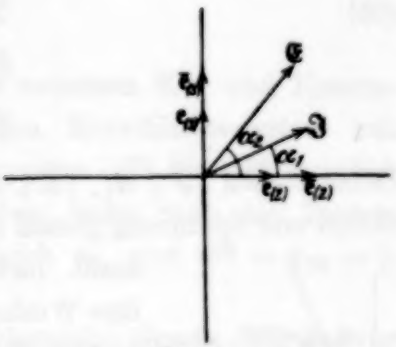


Fig. 4.

Man kann aber auch die gleichmäßige Dehnung der Achsen oder eine sonstige Koordinaten-Transformation entsprechend dem Verfahren der Relativitätstheorie betrachten, die bei einer Transformation auf neue Raum-Zeitachsen die Maßzahlen der neuen Koordinaten, bezogen auf die neuen Grundvektoren als Einheiten, als räumliche und zeitliche Abmessungen ansieht*. Schreibt man also den neuen Grundvektoren $\overline{\mathfrak{e}_{(2)}}$ und $\overline{\mathfrak{e}_{(3)}}$ in Fig. 4 die gleiche Bedeutung zu wie den ursprünglichen, betrachtet sie also wieder als Darstellung von 1 Volt bzw. 1 Amp., so erscheinen jetzt die transformierten $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{J}$ den Beträgen nach im Verhältnis $1/\varkappa$ verkleinert, der Phase nach dagegen unverändert. Soll die gleichmäßige Dehnung in diesem Sinne als Koordinatentransformation physikalisch zweckvoll sein, so muß man verlangen, daß gleichzeitig mit den Spannungs- und Stromvektoren der Widerstandstensor sich im transformierten System so ändert, wie es nach dem Ohmschen Gesetze erforderlich ist. Da sich an den für den Widerstand nach (29) und (31) maßgebenden Größen $\frac{|E|}{|J|}$ und $\alpha_2 - \alpha_1$ nichts geändert hat, so werden die vier Komponenten des Widerstandstensors nach der Transformation der gleichmäßigen Dehnung, falls sie überhaupt einen physikalischen Sinn hat, die gleichen sein müssen wie vorher.

Um also allgemein die erwähnte Analogie mit der Relativitätstheorie durchzuführen, hat man diejenigen affinen Transformationen des Koordinatensystems in Fig. 1 aufzusuchen, bei denen sich Spannung, Strom und Widerstand gleichzeitig gemäß dem Ohmschen Gesetz transformieren.

* Vgl. M. v. Laue, Relativitätstheorie I 4. Aufl. (Braunschweig 1921).

In einem System, das aus dem ursprünglichen durch eine beliebige affine Transformation hervorgeht, bei welcher die neuen Grundvektoren $\overline{\mathfrak{e}_{(2)}}$ und $\overline{\mathfrak{e}_{(3)}}$ beliebige Winkel gegeneinander und gegen die alten Grundvektoren $\mathfrak{e}_{(2)}$ und $\mathfrak{e}_{(3)}$ bilden und in einem beliebigen, für jeden Grundvektor anderen Betragsverhältnis zu den alten Grundvektoren stehen, mögen für die kontravarianten Maßzahlen der im allgemeinen schiefwinkligen Koordinaten die Beziehungen gelten (vgl. Fig. 5):

$$\overline{\mathfrak{J}^{(2)}} = |\overline{J}| \cos(\bar{\alpha}_1), \tag{39}$$

$$\overline{\mathfrak{J}^{(3)}} = |\overline{J}| \sin(\bar{\alpha}_1), \tag{40}$$

$$\overline{\mathfrak{E}^{(2)}} = |\overline{E}| \cos(\bar{\alpha}_2), \tag{41}$$

$$\overline{\mathfrak{E}^{(3)}} = |\overline{E}| \sin(\bar{\alpha}_2). \tag{42}$$

Dabei stellen $|\overline{J}|$, $\bar{\alpha}_1$, $|\overline{E}|$, $\bar{\alpha}_2$ zwar noch immer Betrag und Phase von Strom und Spannung gemäß den Gleichungen (1) und (2) dar, aber natürlich nicht mehr die Beträge der Vektoren selbst oder ihre Winkel mit der $\overline{\mathfrak{e}_{(2)}}$-Achse. Dagegen gehen in (39) bis (42) Beträge und Phasen von Spannung und Strom in diejenigen der graphisch dargestellten Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{J}$ über, wenn man zu dem ursprünglichen rechtwinkligen gleichachsigen Koordinatensystem mit Einheitsgrundvektoren zurückkehrt.

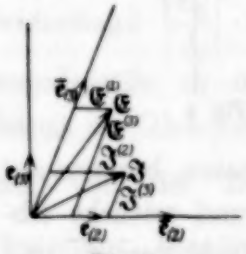


Fig. 5.

Ähnliches gilt auch für einen Ansatz, bei welchem in (39) bis (42) ganz oder teilweise statt der kontravarianten die kovarianten Werte gesetzt werden. Doch wollen wir von den 16 möglichen Fällen zunächst nur den Fall (39) bis (42) betrachten, der sich als der nächstliegende darbietet.

Die Widerstandsdyade $\mathfrak{W}'$ der Gleichung (21) ist für affine Transformationen so zu formulieren, daß das Ohmsche Gesetz in kovarianter Tensorform erscheint. Es ist im allgemeinen affinen Koordinatensystem

$$\overline{\mathfrak{E}} = \sum_{i=2,3} \overline{\mathfrak{E}^{(i)}} \cdot \overline{\mathfrak{e}_{(i)}}, \tag{43}$$

$$\overline{\mathfrak{J}} = \sum_{m=2,3} \overline{\mathfrak{J}^{(m)}} \cdot \overline{\mathfrak{e}_{(m)}}, \tag{44}$$

wenn wir uns auf die Darstellung von Strom und Spannung durch kontravariante Vektorkomponenten beschränken und die ebenfalls möglichen Darstellungen

$$\overline{\mathfrak{E}} = \sum_{i=2,3} \overline{\mathfrak{E}_{(i)}} \cdot \overline{\mathfrak{e}^{(i)}}, \tag{45}$$

$$\overline{\mathfrak{J}} = \sum_{m=2,3} \overline{\mathfrak{J}_{(m)}} \cdot \overline{\mathfrak{e}^{(m)}}, \tag{46}$$

die in vierfacher Weise mit (43) und (44) kombiniert werden können, nicht berücksichtigen. Für den Widerstandstensor können die Formen gewählt werden:

$$\sum_{i,\tau=2,3} \overline{W^{i\tau}} \cdot \overline{e_{(i)}}\,\overline{e_{(\tau)}}, \tag{47}$$

$$\sum_{i,\tau=2,3} \overline{W^{i}_{\cdot\tau}} \cdot \overline{e_{(i)}}\,\overline{e^{(\tau)}}, \tag{48}$$

$$\sum_{i,\tau=2,3} \overline{W^{\cdot\tau}_{i}} \cdot \overline{e^{(i)}}\,\overline{e_{(\tau)}}, \tag{49}$$

$$\sum_{i,\tau=2,3} \overline{W_{i\tau}} \cdot \overline{e^{(i)}}\,\overline{e^{(\tau)}}. \tag{50}$$

Wegen des Verschwindens des Unterschiedes zwischen Ko- und Kontravarianz in dem ursprünglichen rechtwinkligen Koordinatensystem mit Einheitsachsen gehen für dieses Koordinatensystem (47) bis (50) sämtlich in die Form (21) des Widerstandstensors über, wenn man die Tensorkomponenten mit dem Doppelindex $\mathfrak{i}$, τ gleich $a_{i\tau}$ und $\mathfrak{e}^{(2)} = \mathfrak{e}_{(2)} = \mathfrak{j}$; $\mathfrak{e}^{(3)} = \mathfrak{e}_{(3)} = \mathfrak{k}$ setzt.

Mit (43), (44), (47) bis (50) nimmt das Ohmsche Gesetz (22) die vier Formen an:

$$\sum_{i=2,3} \overline{\mathfrak{E}^{(i)}} \cdot \overline{e_{(i)}} = \sum_{i,\tau,m=2,3} \overline{g_{\tau m}} \cdot \overline{W^{i\tau}} \cdot \overline{\mathfrak{J}^{(m)}} \cdot \overline{e_{(i)}}, \tag{51}$$

$$\sum_{i=2,3} \overline{\mathfrak{E}^{(i)}} \cdot \overline{e_{(i)}} = \sum_{i,\tau=2,3} \overline{W^{i}_{\cdot\tau}} \cdot \overline{\mathfrak{J}^{(\tau)}} \cdot \overline{e_{(i)}}, \tag{52}$$

$$\sum_{i,i=2,3} \overline{g_{it}} \cdot \overline{\mathfrak{E}^{(i)}} \cdot \overline{e^{(t)}} = \sum_{i,t,\tau=2,3} \overline{g_{\tau i}} \cdot \overline{W^{\cdot\tau}_{t}} \cdot \overline{\mathfrak{J}^{(i)}} \cdot \overline{e^{(t)}}, \tag{53}$$

$$\sum_{i,t=2,3} \overline{g_{it}} \cdot \overline{\mathfrak{E}^{(i)}} \cdot \overline{e^{(t)}} = \sum_{i,t=2,3} \overline{W_{ti}} \cdot \overline{\mathfrak{J}^{(i)}} \cdot \overline{e^{(t)}}. \tag{54}$$

Dabei sind die $\overline{g_{\mu\nu}}$ die Komponenten des Maßtensors, da bei schiefwinkligen Systemen bei Abweichung der Grundvektoren von den Einheitsvektoren an Stelle der Beziehungen (19) die Beziehungen treten:

$$(\overline{e_{(m)}}\,\overline{e_{(n)}}) \cdot \overline{e_{(s)}} = \overline{e_{(m)}} \cdot |\overline{e_{(n)}}| \cdot |\overline{e_{(s)}}| \cdot \cos(\overline{e_{(n)}}, \overline{e_{(s)}}) = \overline{e_{(m)}} \cdot \overline{g_{ns}} = \overline{e_{(m)}} \cdot \overline{g_{sn}}, \tag{55}$$

$$(\overline{e_{(m)}}\,\overline{e_{(n)}}) \cdot \overline{e^{(s)}} = \overline{e_{(m)}} \text{ für } n = s, \tag{56}$$

$$(\overline{e_{(m)}}\,\overline{e_{(n)}}) \cdot \overline{e^{(s)}} = 0 \quad \text{für } n \neq s. \tag{57}$$

Die Indizes in (51) bis (54) können willkürlich gewählt werden, um beide Seiten der Gleichungen aufeinander abzustimmen. Unter Einbeziehung von (45) und (46) würden sich im ganzen $4 \cdot 4 = 16$ kovariante Formen des Ohmschen Gesetzes ergeben.

Wir beschränken uns zunächst auf die Form (52), die wegen des kontravarianten Charakters der Maßzahlen von Strom und Spannung und wegen

des Fehlens der Komponenten des Maßtensors die einfachste und natürlichste zu sein scheint. Mit (52) an Stelle von (23) tritt anstatt der Beziehungen (26) und (30) für Ohmschen Widerstand und Reaktanz unter Berücksichtigung von (39) bis (42):

$$\frac{|\bar{E}|}{|\bar{J}|}\cos(\bar{\alpha}_2-\bar{a}_1)=\frac{\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}\,\overline{\mathfrak{E}^{(2)}}+\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}\,\overline{\mathfrak{E}^{(3)}}}{\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}+\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}}$$

$$=\frac{\overline{W^{2}_{\cdot 2}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}+\overline{W^{2}_{\cdot 3}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}+\overline{W^{3}_{\cdot 2}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}+\overline{W^{3}_{\cdot 3}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}}{\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}+\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}},\tag{58}$$

$$\frac{|\bar{E}|}{|\bar{J}|}\sin(\bar{a}_2-\bar{a}_1)=\frac{\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}\,\overline{\mathfrak{E}^{(3)}}-\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}\,\overline{\mathfrak{E}^{(2)}}}{\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}+\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}}$$

$$=\frac{\overline{W^{3}_{\cdot 2}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}-\overline{W^{2}_{\cdot 2}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}+\overline{W^{3}_{\cdot 3}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}-\overline{W^{2}_{\cdot 3}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}}{\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}+\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}\,\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}}.\tag{59}$$

Zähler und Nenner auf den rechten Seiten von (58) und (59) lassen sich zu quadratischen Funktionen von $\frac{\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}}{\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}}$ machen. Ausdividieren der Polynome in $\frac{\overline{\mathfrak{J}^{(2)}}}{\overline{\mathfrak{J}^{(3)}}}$ ergibt als Bedingung für die Unabhängigkeit des Ohmschen Widerstandes und der Reaktanz von der Phase des Stromes auch in diesem allgemeineren Falle wieder entsprechend Gleichungen (29) und (31):

$$\overline{W_s}=\frac{|\bar{E}|}{|\bar{J}|}\cos(\bar{\alpha}_2-\bar{\alpha}_1)=\overline{W^{2}_{\cdot 2}}=\overline{W^{3}_{\cdot 3}},\tag{60}$$

$$\overline{W_a}=\frac{|\bar{E}|}{|\bar{J}|}\sin(\bar{\alpha}_2-\bar{\alpha}_1)=\overline{W^{3}_{\cdot 2}}=-\overline{W^{2}_{\cdot 3}}.\tag{61}$$

Das Ohmsche Gesetz läßt sich also physikalisch zweckvoll nur auf solche Koordinatensysteme affin transformieren, in denen die Beziehungen

$$\overline{W^{i}_{\cdot i}}=\overline{W^{t}_{\cdot t}}_{(i\neq t)}\tag{62}$$

und

$$\overline{W^{i}_{\cdot t}}=-\overline{W^{t}_{\cdot i}}_{(i\neq t)}\tag{63}$$

kovariant sind. Da aber der Ansatz (39) bis (42) nur einer von 16 möglichen ist, so ergeben sich allein mit dem Ohmschen Gesetz in der Form (52) 16 mögliche Formulierungen der Gleichungen (58) und (59) und für die 16 möglichen Formen des Ohmschen Gesetzes im ganzen $16\cdot 16=256$ Formen

von (58) und (59). Es bliebe zu untersuchen, wieweit dabei wesentlich verschiedene Bedingungen an Stelle von (60) und (61) treten.

Es sei für den allein hier betrachteten Fall (60) und (61):

$$\mathfrak{e}_{(2)} = c^{(2)}_{(2)}\,\overline{\mathfrak{e}_{(2)}} + c^{(3)}_{(2)}\,\overline{\mathfrak{e}_{(3)}}, \tag{64}$$

$$\mathfrak{e}_{(3)} = c^{(2)}_{(3)}\,\overline{\mathfrak{e}_{(2)}} + c^{(3)}_{(3)}\,\overline{\mathfrak{e}_{(3)}} \tag{65}$$

eine affine Transformation des Koordinatensystems. Die gemischt-varianten Komponenten des Widerstandstensors transformieren sich gemäß

$$\overline{W^{\tau}_{\cdot\varrho}} = \sum_{\mathfrak{t},\,\mathfrak{k}=2,\,3} W^{\mathfrak{t}}_{\cdot\mathfrak{k}} \cdot \overline{c^{(\mathfrak{k})}_{(\varrho)}} \cdot c^{(\tau)}_{(\mathfrak{t})}\,, \tag{66}$$

wobei

$$\overline{c^{(\nu)}_{(\sigma)}} = -\frac{1}{c} \cdot c^{(\nu)}_{(\sigma)\,(\nu \neq \sigma)}, \tag{67}$$

$$\overline{c^{(\nu)}_{(\nu)}} = \frac{1}{c} \cdot c^{(\sigma)}_{(\sigma)\,(\nu \neq \sigma)}, \tag{68}$$

$$c = c^{(2)}_{(2)}\,c^{(3)}_{(3)} - c^{(3)}_{(2)}\,c^{(2)}_{(3)}. \tag{69}$$

Mit (66) führen die Bedingungen (62) und (63) zu den Forderungen:

$$c^{(3)}_{(3)}\,c^{(2)}_{(3)} + c^{(2)}_{(2)}\,c^{(3)}_{(2)} = 0, \tag{70}$$

$$(c^{(3)}_{(3)})^2 + (c^{(2)}_{(2)})^2 = (c^{(2)}_{(2)})^2 + (c^{(2)}_{(3)})^2, \tag{71}$$

die äquivalent sind mit

$$c^{(3)}_{(3)} = \pm\, c^{(2)}_{(2)}, \tag{72}$$

$$c^{(2)}_{(3)} = \mp\, c^{(3)}_{(2)}, \tag{73}$$

wobei die beiden oberen und die beiden unteren Vorzeichen jeweils zusammengehören.

Die geometrische Bedeutung der Bedingungen (72), (73) für die Transformationskoeffizienten findet man folgendermaßen. Die transformierten Grundvektoren werden durch die ursprünglichen dargestellt gemäß

$$\overline{\mathfrak{e}_{(2)}} = \overline{c^{(2)}_{(2)}}\,\mathfrak{e}_{(2)} + \overline{c^{(3)}_{(2)}}\,\mathfrak{e}_{(3)} = \frac{\pm\, c^{(2)}_{(2)}}{c}\,\mathfrak{e}_{(2)} - \frac{c^{(3)}_{(2)}}{c}\,\mathfrak{e}_{(3)}, \tag{74}$$

$$\overline{\mathfrak{e}_{(3)}} = \overline{c^{(2)}_{(3)}}\,\mathfrak{e}_{(2)} + \overline{c^{(3)}_{(3)}}\,\mathfrak{e}_{(3)} = \frac{\pm\, c^{(3)}_{(2)}}{c}\,\mathfrak{e}_{(2)} + \frac{c^{(2)}_{(2)}}{c}\,\mathfrak{e}_{(3)}. \tag{75}$$

Somit ist, wenn das ungestrichene System ein rechtwinkliges mit Einheitsachsen ist:

$$\cos(\overline{\mathfrak{e}_{(3)}}, \overline{\mathfrak{e}_{(2)}}) = \frac{\overline{\mathfrak{e}_{(3)}} \cdot \overline{\mathfrak{e}_{(2)}}}{|\overline{\mathfrak{e}_{(3)}}| \cdot |\overline{\mathfrak{e}_{(2)}}|} = \frac{\overline{g_{32}}}{\sqrt{\overline{g_{33}}} \cdot \sqrt{\overline{g_{22}}}} = \frac{c^{(2)}_{(2)}\,c^{(3)}_{(2)} - c^{(2)}_{(2)}\,c^{(3)}_{(2)}}{(c^{(2)}_{(2)})^2 + (c^{(3)}_{(2)})^2} = 0 \tag{76}$$

und [vgl. Gleichung (59)]:

$$\sin(\overline{e_{(3)}}, \overline{e_{(2)}}) = \frac{1}{|\overline{e_{(3)}}| \cdot |\overline{e_{(2)}}|} \cdot \left(\pm \frac{(c_{(2)}^{(2)})^2}{c^2} \pm \frac{(c_{(2)}^{(3)})^2}{c^2} \right) = \pm 1 \qquad (77)$$

sowie

$$|\overline{e_{(2)}}|^2 = \frac{(c_{(2)}^{(2)})^2 + (c_{(2)}^{(3)})^2}{\left| \pm (c_{(2)}^{(2)})^2 \pm (c_{(2)}^{(3)})^2 \right|^2} = \frac{1}{(c_{(2)}^{(2)})^2 + (c_{(2)}^{(3)})^2} = |\overline{e_{(3)}}|^2, \qquad (78)$$

$$\cos(\overline{e_{(2)}}, e_{(2)}) = \frac{\overline{e_{(2)}} \cdot e_{(2)}}{|\overline{e_{(2)}}|} = \pm \frac{c_{(2)}^{(2)} \cdot |c|}{c \sqrt{(c_{(2)}^{(2)})^2 + (c_{(2)}^{(3)})^2}} = \frac{c_{(2)}^{(2)}}{\sqrt{(c_{(2)}^{(2)})^2 + (c_{(2)}^{(3)})^2}}, \qquad (79)$$

$$\sin(\overline{e_{(2)}}, e_{(2)}) = -\frac{c_{(2)}^{(3)}}{c \cdot |\overline{e_{(2)}}|} = \mp \frac{c_{(2)}^{(3)}}{\sqrt{(c_{(2)}^{(2)})^2 + (c_{(2)}^{(3)})^2}}. \qquad (80)$$

Die Achsen des neuen Systems sind also nach (78) im Verhältnis zu denen des ursprünglichen gleichmäßig gedehnt bzw. verkürzt. Der neue Achsenwinkel ist nach (76) und (77) $\pi/2$ oder $\frac{3}{2}\pi$, je nachdem in (72) und (73)

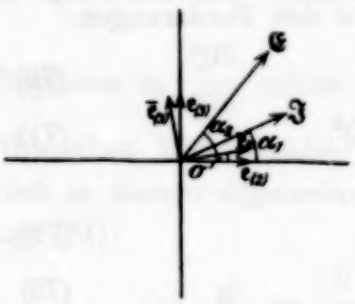


Fig. 6.

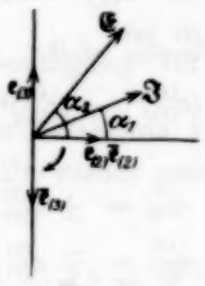


Fig. 7.

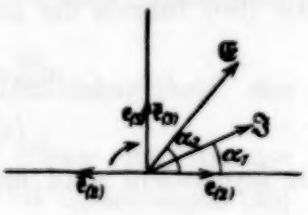


Fig. 8.

das obere oder das untere Vorzeichen gilt, und infolge der Rechtwinkligkeit des neuen Koordinatensystems werden die nicht-diagonalen Komponenten des Maßtensors $\bar{g}_{23} = \bar{g}_{32} = 0$. Die neue Y-Achse ist gegenüber der alten gemäß (79) und (80) verdreht. Für das obere Vorzeichen ergibt sich also ein gleichmäßig gedehntes und gedrehtes Koordinatensystem, d. h. eine Kombination der Koordinatenänderungen der Fig. 4 und 6. Für das untere Vorzeichen tritt hierzu eine Spiegelung (vgl. Fig. 7 und 8). Die beiden Spiegelungen an der $e_{(2)}$- und $e_{(3)}$-Achse sind nicht wesentlich voneinander verschieden, da die eine aus der anderen durch Kombination mit einer Drehung des Koordinatensystems erhalten werden kann. Die bei Kovarianz von (62) und (68) möglichen affinen Transformationen des Koordinatensystems bilden also die durch gleichmäßige Dehnungen erweiterte Untergruppe der orthogonalen Transformationen.

Bei einer gleichmäßigen Drehung, d. h.

$$c^{(2)}_{(2)} = c^{(3)}_{(3)} = \cos\sigma;\quad c^{(3)}_{(2)} = -c^{(2)}_{(3)} = -\sin\sigma,$$

sowie bei gleichmäßiger Dehnung, d. h.

$$c^{(2)}_{(2)} = c^{(3)}_{(3)} = \frac{1}{\varkappa};\quad c^{(3)}_{(2)} = -c^{(2)}_{(3)} = 0,$$

wird nach (66):

$$\overline{W_s} = \overline{W^{2}_{\cdot 2}} = \overline{W^{3}_{\cdot 3}} = W^{2}_{\cdot 2} = W^{3}_{\cdot 3}, \tag{81}$$

$$\overline{W_a} = \overline{W^{3}_{\cdot 2}} = -\overline{W^{2}_{\cdot 3}} = W^{3}_{\cdot 2} = -W^{2}_{\cdot 3}. \tag{82}$$

Bei Spiegelung an der $\mathfrak{e}_{(2)}$-Achse, d. h.

$$c^{(2)}_{(2)} = -c^{(3)}_{(3)} = +1;\quad c^{(3)}_{(2)} = +c^{(2)}_{(3)} = 0,$$

wird

$$\overline{W_s} = \overline{W^{2}_{\cdot 2}} = \overline{W^{3}_{\cdot 3}} = W^{2}_{\cdot 2} = W^{3}_{\cdot 3}, \tag{83}$$

$$\overline{W_a} = \overline{W^{3}_{\cdot 2}} = -\overline{W^{2}_{\cdot 3}} = -W^{3}_{\cdot 2} = W^{2}_{\cdot 3}. \tag{84}$$

Die gleichmäßige Drehung beider Achsen entspricht einer Phasenänderung von Strom und Spannung um denselben Wert bei gleichbleibendem Betrag (vgl. Fig. 6), die gleichmäßige Dehnung beider Achsen einer gleichmäßigen Betragsänderung von Strom und Spannung bei konstanter Phase (vgl. Fig. 4). Beiden Vorgängen entspricht in Übereinstimmung mit (81) und (82) weder eine Änderung des Ohmschen Widerstandes noch der Reaktanz.

Die Spiegelung des Koordinatensystems, ob sie nun mit gleichmäßiger Dehnung und Drehung verbunden ist oder nicht, hat zur Folge (vgl. Fig. 7 und 8), daß die positive Drehungsrichtung, die von der positiven Y- zur positiven Z-Achse führt, nunmehr im Sinne des Uhrzeigers statt wie vorher (Fig. 1) entgegengesetzt dem Uhrzeiger verläuft. Damit kehren bei Erhaltung der Absolutbeträge von Strom und Spannung die Winkel α_2 und α_1 ihre Vorzeichen um, so daß nach (9) und (10) der Ohmsche Widerstand den gleichen, die Reaktanz den entgegengesetzt gleichen Wert annimmt. Damit ist nach (83) und (84) das Verhalten der Komponenten des Widerstandstensors bei der Spiegelung in Übereinstimmung.

Die Spiegelung führt im Gegensatz zur Drehung und Dehnung nicht nur zu Änderungen von Betrag und Phase von Strom und Spannung, sondern auch zu physikalischen Änderungen des Widerstandsgebildes selbst. Ist etwa vor der Transformation $W^{2}_{\cdot 2} = W^{3}_{\cdot 3} = R$ ein Ohmscher Widerstand, $W^{3}_{\cdot 2} = -W^{2}_{\cdot 3} = 2\pi f L_0$ die induktive Reaktanz einer Selbstinduktion L_0, so wird (84) befriedigt, wenn man die Selbstinduktion L_0 durch eine damit in Resonanz befindliche Kapazität C_0 ersetzt, derart, daß $C_0 = \frac{1}{4\pi^2 f^2 L_0}$,

da dann nämlich

$$\overline{W_a} = \overline{W^3_{\cdot 2}} = -\frac{1}{2\pi f C_0} = -2\pi f L_0 = -W^3_{\cdot 2}$$

wird.

Kovariante Tensorform des Jouleschen Gesetzes. Nach dem Jouleschen Gesetz ist die Wirkleistung:

$$N_s = \tfrac{1}{2} |J|^2 \cdot |W_s|, \tag{85}$$

die Blindleistung:

$$N_a = \tfrac{1}{2} |J|^2 \cdot |W_a|. \tag{86}$$

Das ist keine bloße Definition, sondern ein Erfahrungssatz, wenn man die linke Seite auf Energie-, insbesondere Wärmegrößen zurückführt. N_s läßt sich einfach durch Messung der von dem Widerstandsgebilde W_s, W_a im Kalorimeter in der Zeiteinheit entwickelten Wärme bestimmen. N_a erhält man etwa durch Bestimmung der in der Zeiteinheit von einer Schaltung entwickelten Wärme N', bei welcher dem gegebenen Widerstandsgebilde bei unveränderter Stromstärke W_s parallel geschaltet ist. Dann wird nämlich

$$N' = N_s \frac{2N_s^2 + N_a^2}{4N_s^2 + N_a^2}$$

bzw.

$$N_a = N_s \cdot \sqrt{\frac{2(N_s - 2N')}{N' - N_s}}.$$

Gibt man N_a das Vorzeichen von W_a, so kann man N_s und N_a als Komponenten eines Quaternions (komplexe Größe) oder eines Tensors zweiter Stufe in invarianter Ebene betrachten, die sich von den entsprechenden Komponenten W_s und W_a des Widerstandes nur durch den Faktor $\frac{|J|^2}{2}$ unterscheiden. Dann lassen sich (85) und (86) bei tensorieller Auffassung zusammenfassen in

$$N = \frac{|J|^2}{2} \cdot \mathfrak{W}. \tag{87}$$

Solange man es bei der tensoriellen Betrachtung nur mit Koordinatentransformationen zu tun hat, bei denen $|J|$ invariant ist, Drehung und Spiegelung, ändert sich hieran nichts, und N_s und N_a transformieren sich wie die beiden Koeffizienten eines speziellen ebenen Tensors der Form (82). Werden aber auch Dehnungen mit in Betracht gezogen, die den Wert von $|J|$ verändern, so ist das nicht mehr der Fall. Da nach dem

Jouleschen Gesetz in Verbindung mit den Gleichungen (39), (40), (60), (61), auf die wir uns zunächst auch hier beschränken (vgl. S. 531),

$$N_s = \tfrac{1}{2}\mathfrak{J}^{(2)}\,\mathfrak{J}^{(2)} \cdot W^{2}_{\cdot 2}{}^{2} + \tfrac{1}{2}\mathfrak{J}^{(3)}\,\mathfrak{J}^{(3)} \cdot W^{3}_{\cdot 3}{}^{3}, \tag{88}$$

$$N_a = -\tfrac{1}{2}\mathfrak{J}^{(2)}\,\mathfrak{J}^{(2)} \cdot W^{2}_{\cdot 3}{}^{3} + \tfrac{1}{2}\mathfrak{J}^{(3)}\,\mathfrak{J}^{(3)} \cdot W^{3}_{\cdot 2}{}^{2}, \tag{89}$$

so hängt die Transformation der beiden Leistungsgrößen von derjenigen eines dreifach kontravarianten und einfach kovarianten Tensors vierter Stufe

$$\Phi^{\sigma\,\varrho\,i}_{\cdots k} \tag{90}$$

ab, den wir als Leistungstensor bezeichnen wollen.

Man kann in der Untergruppe der nach S. 532 berechtigten affinen Koordinatensysteme dem Jouleschen Gesetz die kovariante Tensorform geben:

$$\sum_{\sigma,\,\varrho,\,i,\,k\,=\,2,\,3} \overline{\Phi^{\sigma\,\varrho\,i}_{\cdots k}}\,\bar{\mathfrak{e}}_{(\sigma)}\,\bar{\mathfrak{e}}_{(\varrho)}\,\bar{\mathfrak{e}}_{(i)}\,\bar{\mathfrak{e}}^{(k)} = \sum_{\sigma,\,\varrho,\,i,\,k\,=\,2,\,3} \overline{J^{(\sigma)}}\,\overline{J^{(\varrho)}}\,\overline{W^{i}_{\cdot k}{}^{\cdot}}\,\bar{\mathfrak{e}}_{(\sigma)}\,\bar{\mathfrak{e}}_{(\varrho)}\,\bar{\mathfrak{e}}_{(i)}\,\bar{\mathfrak{e}}^{(k)}. \tag{91}$$

Dies ist nicht etwa eine bloße Definitionsgleichung für die Komponenten von $\bar{\Phi}$, da in diese Ausdrücke die kalorimetrisch bestimmten Leistungsgrößen N_s und N_a eingehen. Während man aber von den Komponenten des Widerstandstensors Unabhängigkeit von $|\bar{J}|$ und $\bar{\alpha}_1$ fordern muß, weil er ein Operator ist, der $\bar{\mathfrak{J}}$ in $\bar{\mathfrak{E}}$ überführen soll, ist dies bei den Komponenten des Leistungstensors nicht nötig. Denn dieser ist kein Operator, sondern eine selbständige geometrische Größe nach Art eines Vektors, von dem er sich nur durch sein spezifisches Transformationsgesetz bei Änderungen des Koordinatensystems unterscheidet. Mit den beiden Leistungsgrößen hängt $\bar{\Phi}$ zusammen gemäß

$$\bar{N}_s = \tfrac{1}{2}\overline{\Phi^{222}_{\cdots 2}} + \tfrac{1}{2}\overline{\Phi^{333}_{\cdots 3}}, \tag{92}$$

$$\bar{N}_a = -\tfrac{1}{2}\overline{\Phi^{222}_{\cdots 3}} + \tfrac{1}{2}\overline{\Phi^{333}_{\cdots 2}}. \tag{93}$$

Die 16 Komponenten von Φ lassen sich leicht für das ursprüngliche Koordinatensystem der Fig. 1 und den speziellen Wert $\alpha_1 = 0$ ermitteln. Für beliebige Werte von $\bar{\alpha}_1$ und beliebige berechtigte Koordinatensysteme folgen dann die Werte von $\overline{\Phi^{\sigma\,\varrho\,i}_{\cdots k}}$ aus dem durch die Indizes angedeuteten Transformationscharakter des Tensors. Für $\alpha_1 = 0$ verschwinden in (91) rechts sämtliche Summanden bis auf die vier mit Skalarteilen von der Form $\mathfrak{J}^{(2)}\,\mathfrak{J}^{(2)}\,W^{i}_{\cdot k}{}^{\cdot}$, so daß auch die zwölf Komponenten des Leistungstensors, bei denen nicht $\sigma = \varrho = 2$ ist, verschwinden. Für die vier übrigen wird nach (88), (89), (91):

$$\Phi^{222}_{\cdots 2} = \Phi^{223}_{\cdots 3} = 2\,N_s, \tag{94}$$

$$\Phi^{223}_{\cdots 2} = -\Phi^{222}_{\cdots 3} = 2\,N_a. \tag{95}$$

Das Transformationsgesetz eines ebenen Tensors vierter Stufe der Form (90) lautet:

$$\overline{\Phi^{\tau\alpha\beta}_{\ldots\gamma}} = \sum_{\sigma,\varrho,i,k=2,3} \Phi^{\sigma\varrho i}_{\ldots k}\, c^{(\tau)}_{(\sigma)}\, c^{(\alpha)}_{(\varrho)}\, c^{(\beta)}_{(i)}\, \overline{c^{(k)}_{(\gamma)}}. \tag{96}$$

Infolge der Beschaffenheit der rechten Seite von (91), nämlich Vertauschbarkeit von σ und ϱ einerseits, sowie der Beziehungen (62) und (63) andererseits, gilt für die Komponenten von $\overline{\Phi}$ in allen zulässigen Koordinatensystemen:

$$\overline{\Phi^{222}_{\ldots 2}} = \overline{\Phi^{223}_{\ldots 3}}, \quad \overline{\Phi^{223}_{\ldots 3}} = -\overline{\Phi^{223}_{\ldots 2}},$$

$$\overline{\Phi^{232}_{\ldots 2}} = \overline{\Phi^{233}_{\ldots 3}}, \quad \overline{\Phi^{232}_{\ldots 3}} = -\overline{\Phi^{233}_{\ldots 2}},$$

$$\overline{\Phi^{232}_{\ldots 2}} = \overline{\Phi^{233}_{\ldots 3}} = \overline{\Phi^{322}_{\ldots 2}} = \overline{\Phi^{323}_{\ldots 3}},$$

$$\overline{\Phi^{232}_{\ldots 3}} = -\overline{\Phi^{233}_{\ldots 2}} = \overline{\Phi^{322}_{\ldots 3}} = -\overline{\Phi^{323}_{\ldots 2}}.$$

Mit (72) und (73), (94), (95) werden die sechs voneinander wesentlich verschiedenen Komponenten von $\overline{\Phi}$:

$$\overline{\Phi^{222}_{\ldots 2}} = 2\,(c^{(2)}_{(2)})^2 N_s = \frac{2\,(c^{(2)}_{(2)})^2}{(c^{(2)}_{(2)})^2 + (c^{(3)}_{(2)})^2}\,\overline{N}_s = 2\cos^2(\bar{\alpha}_1)\,\overline{N}_s, \tag{97}$$

$$\overline{\Phi^{222}_{\ldots 3}} = \mp 2\,(c^{(2)}_{(2)})^2 N_a = -\frac{2\,(c^{(2)}_{(2)})^2}{(c^{(2)}_{(2)})^2 + (c^{(3)}_{(2)})^2}\,\overline{N}_a = -2\cos^2(\bar{\alpha}_1)\,\overline{N}_a, \tag{98}$$

$$\overline{\Phi^{333}_{\ldots 2}} = 2\,(c^{(3)}_{(2)})^2 N_s = \frac{2\,(c^{(3)}_{(2)})^2}{(c^{(2)}_{(2)})^2 + (c^{(3)}_{(2)})^2}\,\overline{N}_s = 2\sin^2(\bar{\alpha}_1)\,\overline{N}_s, \tag{99}$$

$$\overline{\Phi^{333}_{\ldots 3}} = \mp 2\,(c^{(3)}_{(2)})^2 N_a = \frac{-2\,(c^{(3)}_{(2)})^2}{(c^{(2)}_{(2)})^2 + (c^{(3)}_{(2)})^2}\,\overline{N}_a = -2\sin^2(\bar{\alpha}_1)\,\overline{N}_a, \tag{100}$$

$$\overline{\Phi^{332}_{\ldots 2}} = 2\,c^{(2)}_{(2)}\,c^{(3)}_{(2)} N_s = \frac{2\,c^{(2)}_{(2)}\,c^{(3)}_{(2)}}{(c^{(2)}_{(2)})^2 + (c^{(3)}_{(2)})^2}\,\overline{N}_s = 2\sin(\bar{\alpha}_1)\cos(\bar{\alpha}_1)\,\overline{N}_s, \tag{101}$$

$$\overline{\Phi^{332}_{\ldots 3}} = \mp 2\,c^{(2)}_{(2)}\,c^{(3)}_{(2)} N_a = \frac{-2\,c^{(2)}_{(2)}\,c^{(3)}_{(2)}}{(c^{(2)}_{(2)})^2 + (c^{(3)}_{(2)})^2}\,\overline{N}_a = -2\sin(\bar{\alpha}_1)\cos(\bar{\alpha}_1)\,\overline{N}_a. \tag{102}$$

Dabei transformieren sich N_s und N_a gemäß (92) und (93).

Die Transformationskoeffizienten lassen sich für die berechtigten Koordinatensysteme durch die beiden Leistungsgrößen und durch den

Phasenwinkel des Stromes $\bar{\alpha}_1$ ausdrücken [vgl. (97) bis (102)]. Der Leistungstensor vierter Stufe erhält also die Form:

$$
\left\|\begin{array}{cc|cc}
\overline{\Phi^{1111}_{\ldots 2}} & \overline{\Phi^{1111}_{\ldots 3}} & \overline{\Phi^{1112}_{\ldots 2}} & \overline{\Phi^{1113}_{\ldots 3}} \\
\overline{\Phi^{1121}_{\ldots 2}} & \overline{\Phi^{1121}_{\ldots 3}} & \overline{\Phi^{1122}_{\ldots 2}} & \overline{\Phi^{1123}_{\ldots 3}} \\
\hline
\overline{\Phi^{1211}_{\ldots 2}} & \overline{\Phi^{1211}_{\ldots 3}} & \overline{\Phi^{1212}_{\ldots 2}} & \overline{\Phi^{1213}_{\ldots 3}} \\
\overline{\Phi^{1221}_{\ldots 2}} & \overline{\Phi^{1221}_{\ldots 3}} & \overline{\Phi^{1222}_{\ldots 2}} & \overline{\Phi^{1223}_{\ldots 3}}
\end{array}\right\|
$$

$$
= \left\|\begin{array}{llll}
+2\cos^2\bar{\alpha}_1\overline{N}_s, & -2\cos^2\bar{\alpha}_1\overline{N}_a, & +2\sin\bar{\alpha}_1\cos\bar{\alpha}_1\overline{N}_s, & -2\sin\bar{\alpha}_1\cos\bar{\alpha}_1\overline{N}_a \\
+2\cos^2\bar{\alpha}_1\overline{N}_a, & +2\cos^2\bar{\alpha}_1\overline{N}_s, & +2\sin\bar{\alpha}_1\cos\bar{\alpha}_1\overline{N}_a, & +2\sin\bar{\alpha}_1\cos\bar{\alpha}_1\overline{N}_s \\
+2\sin\bar{\alpha}_1\cos\bar{\alpha}_1\overline{N}_s, & -2\sin\bar{\alpha}_1\cos\bar{\alpha}_1\overline{N}_a, & +2\sin^2\bar{\alpha}_1\overline{N}_s, & -2\sin^2\bar{\alpha}_1\overline{N}_a \\
+2\sin\bar{\alpha}_1\cos\bar{\alpha}_1\overline{N}_a, & +2\sin\bar{\alpha}_1\cos\bar{\alpha}_1\overline{N}_s, & +2\sin^2\bar{\alpha}_1\overline{N}_a, & +2\sin^2\bar{\alpha}_1\overline{N}_s
\end{array}\right\| \qquad (103)
$$

Von den 16 Komponenten des Tensors sind sechs voneinander verschieden, aber nur drei voneinander unabhängig; die als unabhängig gewählten Komponenten dürfen nicht sämtlich die Wirk- oder die Blindleistung enthalten.

Die Wirk- und Blindleistungen selbst sind nur in einem speziellen Koordinatensystem Komponenten des Leistungstensors [vgl. Gleichungen (94) und (95)], während im allgemeinen die Stromphase mit in die Tensorkomponenten eingeht. Man wird also hier zu einem ganz ähnlichen Ergebnis geführt wie in der speziellen Relativitätstheorie bei einem Vierervektor (Vierertensor erster Stufe), der Vierergeschwindigkeit, deren drei räumliche Komponenten in der unmittelbaren Umgebung des Ruhekoordinatensystems die auf die Lichtgeschwindigkeit als Einheit bezogenen räumlichen Geschwindigkeitskomponenten $\frac{q_x}{c}$, $\frac{q_y}{c}$, $\frac{q_z}{c}$ sind, während in allgemeinen berechtigten Koordinatensystemen in den Vektorkomponenten als Faktor $\frac{1}{\sqrt{1-\frac{q_x^2+q_y^2+q_z^2}{c^2}}}$ auftritt, durch den sich die Komponenten um so mehr von den reinen räumlichen Geschwindigkeitskomponenten entfernen, je stärker das Koordinatensystem vom Ruhesystem abweicht.

Einsetzen der Komponenten des Leistungstensors nach (103), des Widerstandstensors nach (60), (61), des Stromvektors nach (39), (40) in die Tensorgleichung des Jouleschen Gesetzes (91) liefert in jedem berech-

tigten Koordinatensystem für die beiden ersten Indizeskombinationen der Gleichungen (97) und (98):

$$\cos^2(\bar{\alpha}_1)\,\overline{N}_s = \tfrac{1}{2}\,|\overline{J}|^2\cos^2(\bar{\alpha}_1)\,\overline{W}_s,$$
$$-\cos^2(\bar{\alpha}_1)\,\overline{N}_a = -\tfrac{1}{2}\,|\overline{J}|^2\cos^2(\bar{\alpha}_1)\,\overline{W}_a.$$

Die Gleichungen (99) bis (102) liefern die gleichen Beziehungen, nur daß auf beiden Seiten statt des Faktors $\cos^2(\bar{\alpha}_1)$ der Faktor $\sin^2(\bar{\alpha}_1)$ bzw. $\sin\bar{\alpha}_1\cos\bar{\alpha}_1$ tritt. Damit kommt man, wenn man die Blindleistung wieder als absoluten Betrag ansieht, auf den ursprünglichen physikalischen Ausdruck (85), (86) des Jouleschen Gesetzes zurück.

Die Transformationen der Wirk- und Blindleistung [vgl. (97) bis (102)]:

$$\overline{N_s} = N_s\{(c_{(2)}^{(2)})^2 + (c_{(2)}^{(3)})^2\} = N_s\cdot|c|,$$
$$\overline{N_a} = \pm N_a\{(c_{(2)}^{(2)})^2 + (c_{(2)}^{(3)})^2\} = N_a\cdot c$$

und die Transformationen der Komponenten des zweistufigen Widerstandstensors [vgl. (81) bis (84)] werden bei Drehung und Spiegelung identisch, da dann $c = \pm 1$ ist. Damit bestätigt sich das frühere Ergebnis (S. 534), daß sich Wirk- und Blindleistung wie die Komponenten des speziellen Widerstandstensors zweiter Stufe transformieren, solange die Dehnung ausgeschlossen ist. Wird aber die Dehnung zugelassen, ist also $(c)^2 \neq 1$, so transformieren sich N_s und N_a nicht mehr wie die Komponenten eines Tensors zweiter Stufe, sondern wie Summen von Komponenten eines Tensors vierter Stufe [vgl. (92) und (93)].

Das Ohmsche Gesetz in der kovarianten bzw. invarianten Tensorform (52) und das Joulesche Gesetz in der Form (91) sind rein geometrische Beziehungen zwischen Tensorkomponenten, die eine physikalische Bedeutung erst dadurch gewinnen, daß man die einzelnen Komponenten der Tensoren bzw. Vektoren (Tensoren erster Stufe) zu meßbaren physikalischen Größen in Beziehung setzt. Dies geschieht beim Ohmschen Gesetz durch die Gleichungen (39) bis (42), (60), (61), für das Joulesche Gesetz durch die Gleichungen (39), (40), (60), (61), (103). Ganz entsprechend wird in der Relativitätstheorie z. B. die kovariante Tensorgleichung

$$-\Delta iv\,\overline{T} = [\overline{P}\,\overline{\mathfrak{M}}]$$

aufgestellt, wobei der Welttensor $\overline{T}$, der Viererstrom $\overline{P}$ und der Feldvektor $\overline{\mathfrak{M}}$ auf meßbare physikalische Größen zurückgeführt werden. Daß bei uns wie in der allgemeinen, im Gegensatz zur speziellen Relativitätstheorie eine Unterscheidung zwischen Ko- und Kontravarianz nötig wird,

liegt daran, daß nicht nur Drehungen und Spiegelungen — die Lorentztransformation kann ja als reine imaginäre Drehung aufgefaßt werden —, sondern auch gleichmäßige Dehnungen in Betracht gezogen werden.

Die Tensorformen des Ohmschen und Jouleschen Gesetzes, (52) und (91), sind in den Gleichungen der Relativitätstheorie nicht enthalten; denn sie beziehen sich nicht auf die Transformationen eines raumzeitlichen Koordinatensystems, sondern auf die Achsen einer symbolischen geometrischen Darstellung physikalischer Verhältnisse, wie sie eben durch die Versinnbildlichung von Spannung und Strom in der Vektorebene gegeben ist. Dementsprechend stehen die physikalischen Systeme, die durch die Transformationen auseinander abgeleitet werden, auch nicht in dem Verhältnis eines verschiedenen Bewegungszustandes zueinander, sondern ihre physikalischen Unterschiede sind durchaus andersartig. Das charakteristische Beispiel für die Übergänge, um die es sich hier handelt, ist derjenige von einer Selbstinduktionsspule, die mit einer nach Betrag und Phase bestimmten EMK gespeist wird, zu einer mit dieser Spule in Resonanz befindlichen Kapazität, die mit einer Spannung beliebigen anderen Betrages und anderer Phase betrieben wird (vgl. S. 533).

Bei der Darstellung des Ohmschen Gesetzes in invarianter Ebene durch die Gleichungen (11) und (22) kann man zwei Variable, etwa den Strom $\mathfrak{I}$ und das Widerstandsquaternion $\mathfrak{W}$ bzw. den Widerstandstensor $\mathfrak{W}'$, willkürlich wählen und erhält dann erst für die Spannung $\mathfrak{E}$ einen bestimmten Wert. Bei der kovarianten Tensorform (52) aber erscheint die gleichzeitige Veränderung von $\mathfrak{I}$, $\mathfrak{W}'$, $\mathfrak{E}$ an eine bestimmte Koordinatentransformation geknüpft. Daher kommt es auch, daß zunächst nicht jede mit dem Ohmschen Gesetz verträgliche Änderung nach (52) aus einem bestimmten Wertetripel durch Transformation von $\mathfrak{I}$, $\mathfrak{W}'$, $\mathfrak{E}$ ableitbar erscheint, so wenig man mittels des speziellen Relativitätsprinzips von einem bestimmten Zustand eines physikalischen Systems zu einem beliebigen anderen, an sich möglichen übergehen kann, sondern nur zu besonderen, durch Einführung einer konstanten Eigenbewegungsgeschwindigkeit des Beobachters erreichbaren. Entsprechendes gilt von den Formen (87) und (91) des Jouleschen Gesetzes.

Sämtliche Ableitungen betreffend Kovarianz lassen sich von den Widerstandsformen auch auf die Leitfähigkeitsformen des Ohmschen und Jouleschen Gesetzes [vgl. Gleichung (18) sowie S. 526] übertragen.

Zusammenfassung. Bei Darstellung einwelliger Wechselströme und -spannungen durch ebene Vektoren läßt sich der Widerstand als komplexe Größe in geometrischer Deutung auffassen, wenn man für seine Verknüpfung

mit den Vektoren die Regeln der Quaternionenrechnung zugrunde legt. Der Widerstand gestattet auch eine Deutung als ebener Tensor zweiter Stufe. Unterwirft man das Koordinatensystem der Strom- und Spannungsvektoren affinen Transformationen und ordnet die transformierten Maßzahlen des Strom- und Spannungsvektors und des Widerstandstensors den Beträgen und Phasen von Strom und Spannung sowie dem Ohmschen Widerstand und der Reaktanz zu, so läßt sich das Ohmsche Gesetz in kovarianter Tensorform aussprechen. Als im Sinne des Ohmschen Gesetzes berechtigte Transformationsgruppe erscheint die affine Untergruppe der durch gleichmäßige Dehnungen der Achsen ergänzten orthogonalen Transformationen. Sie liefert an physikalischen Änderungen solche des Betrages und der Phase von Strom und Spannung bei unverändertem Widerstandsgebilde oder bei gleichem Ohmschen Widerstand und entgegengesetzt gleicher Reaktanz, d. h. Ersatz einer Selbstinduktion durch die damit in Resonanz befindliche Kapazität. Die Darstellung des Jouleschen Gesetzes in kovarianter Form erfordert die Einführung eines ebenen Tensors vierter Stufe als Leistungstensor, dessen Komponenten neben der thermisch definierten Wirk- und Blindleistung die Phase des Stromes enthalten. Von den 16 Komponenten dieses Tensors sind sechs voneinander verschieden und drei voneinander unabhängig. Die abgeleiteten kovarianten Tensorformen des Ohmschen und Jouleschen Gesetzes sind nicht in der Relativitätstheorie enthalten, da sie sich nicht auf die Transformationen eines raumzeitlichen Koordinatensystems beziehen.

Die Gültigkeit der Hill- und van Vleckschen Intensitätsformeln für die NOγ-Banden.

Von **R. Schmid** in Budapest, unter Mitwirkung von **T. v. Neugebauer, D. v. Farkas** und **Charlotte Barabás.**

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. September 1930.)

Es wird mitgeteilt, daß die Hill- und van Vleckschen Intensitätsformeln für einen $^2\Sigma_{(b)} \rightarrow {}^2\Pi_{(x)}$-Übergang* ($\lambda = 70$) die beobachtete Intensitätsfolge der Zweige der $NO\gamma$-Banden richtig wiedergeben.

In einer vorhergehenden Arbeit** wurde mitgeteilt, daß die für $^2\Sigma_{(b)} \rightarrow {}^2\Pi_{(a)}$-Übergänge abgeleiteten Hill- und van Vleckschen Intensitätsformeln die beobachtete Intensitätsverteilung der NOγ-Banden in einigen Einzelheiten nicht gut wiedergeben, insofern die relative Intensitätsfolge der acht Zweige, die sich mit Hilfe der im Kapitel 4 der Hill-van Vleckschen*** Arbeit angegebenen Formeln berechnen läßt, mit der Beobachtung nicht gut übereinstimmt. Ein besseres Übereinstimmen ist zu erwarten, wenn man zu der Formel (39) der Hill-van Vleckschen Arbeit, welche die Amplituden der „general intermediate case" ergibt, zurückgreift.

$$q(n,\sigma_k,\sigma,j,m;\ n',\sigma_k',\sigma',j',m') = \sum_{\sigma'',\sigma''}[T'(n,\sigma_k,\sigma,j,m;\ n,\sigma_k,\sigma'',j,m)$$
$$\cdot q_a(n,\sigma_k,\sigma'',j,m;\ n',\sigma_k',\sigma''',j',m') \cdot T'''(n',\sigma_k',\sigma',j',m';\ n',\sigma_k',\sigma''',j',m')],$$

wo $\sigma'' = \sigma_k \pm {}^1/_2$ und $\sigma''' = \sigma'' + (\sigma_k' - \sigma_k)$. Für reine $^2\Sigma_{(b)} \rightarrow {}^2\Pi_{(a)}$-Übergänge vereinfacht sich die Formel zu $q = \pm [\frac{1}{2}]^{1/2} \cdot q_a$, da in diesem Falle $T'(\sigma,\sigma'')$ in $\pm [\frac{1}{2}]^{1/2}$ und $T'''(\sigma'\sigma''')$ in 1 oder 0 übergehen. Wenn dagegen $\Pi_{(x)}$ in „the general intermediate case" gehört, geht nur T' in $\pm [{}^1/_2]^{1/2}$ über, während für T''' die durch die Formeln (37) und (38) von Hill-van Vleck gegebenen Werte (für $\sigma_k = 1$) einzusetzen sind. Wird die parallele Orientierung des Spins zu σ_k mit 1, die antiparallele mit 2 bezeichnet, so haben wir für q bei

$$\left.\begin{aligned}
1 \rightarrow 1 \quad q &= T'(1,1)\,q_1\,T'''(1,1) + T'(1,2)\,q_2\,T'''(1,2),\\
1 \rightarrow 2 \quad q &= T'(1,1)\,q_1\,T'''(2,1) + T'(1,2)\,q_2\,T'''(2,2),\\
2 \rightarrow 1 \quad q &= T'(2,1)\,q_1\,T'''(1,1) + T'(2,2)\,q_2\,T'''(1,2),\\
2 \rightarrow 2 \quad q &= T'(2,1)\,q_1\,T'''(2,1) + T'(2,2)\,q_2\,T'''(2,2),
\end{aligned}\right\} \qquad (\alpha)$$

* (a) und (b) bedeuten: Hundscher Fall (a) bzw. (b); (x) bezieht sich auf den allgemeinen intermediären Fall.

** R. Schmid, ZS. f. Phys. **59**, 850, 1930.

*** E. L. Hill u. J. H. van Vleck, Phys. Rev. **32**, 250, 1928.

Tabelle 1.

j	$\left[\frac{(j+3/2)(j+5/2)}{4(j+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j+1/2)(j+3/2)}{4(j+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j-1/2)(j+1/2)}{4(j+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(2j+1)(j-1/2)(j+3/2)}{4j(j+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(2j+1)(j+1/2)(j+1/2)}{4j(j+1)}\right]^{1/2}$
$^1/_2$	1,0000	0,5657	0,0000	0,0000	0,8165
$^3/_2$	1,0954	0,7746	0,4472	0,8944	1,0328
$^5/_2$	1,1952	0,9258	0,6547	1,1711	1,2421
$^7/_2$	1,2910	1,0541	0,8165	1,3801	1,4254
$^9/_2$	1,3817	1,1675	0,9535	1,5570	1,5891
$^{11}/_2$	1,4676	1,2710	1,0742	1,7135	1,7381
$^{13}/_2$	1,5492	1,3688	1,1832	1,8606	1,8756
$^{15}/_2$	1,6270	1,4552	1,2834	1,9880	2,0039
$^{17}/_2$	1,7014	1,5390	1,3765	2,1114	2,1246
$^{19}/_2$	1,7728	1,6183	1,4639	2,2276	2,2389
$^{21}/_2$	1,8415	1,6940	1,5464	2,3379	2,3476
$^{23}/_2$	1,9079	1,7664	1,6248	2,4431	2,4530
$^{25}/_2$	1,9494	1,8360	1,6997	2,5436	2,5514
$^{27}/_2$	2,0342	1,9028	1,7714	2,6405	2,6473
$^{29}/_2$	2,0945	1,9675	1,8404	2,7339	2,7401
$^{31}/_2$	2,1532	2,0298	1,9069	2,8243	2,8298
$^{33}/_2$	2,2104	2,0908	1,9712	2,9117	2,9260
$^{35}/_2$	2,2661	2,1498	2,0335	2,9963	3,0011
$^{37}/_2$	2,3205	2,2072	2,0939	3,0790	3,0833
$^{39}/_2$	2,3736	2,2632	2,1527	3,1593	3,1632
$^{41}/_2$	2,4256	2,3178	2,2099	3,2376	3,2413
$^{43}/_2$	2,5052	2,3707	2,2657	3,3142	3,3175

j	$\left[\frac{(j+3/2)(j+5/2)}{4(j+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j+1/2)(j+3/2)}{4(j+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j-1/2)(j+1/2)}{4(j+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(2j+1)(j-1/2)(j+3/2)}{4j(j+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(2j+1)(j+1/2)(j+1/2)}{4j(j+1)}\right]^{1/2}$
$45/2$	2,5265	2,4233	2,3201	3,3888	3,3919
$47/2$	2,5754	2,4743	2,3733	3,4618	3,3648
$49/2$	2,6234	2,5244	2,4254	3,5333	3,5360
$51/2$	2,6706	2,5734	2,4763	3,6033	3,6060
$53/2$	2,7169	2,6218	2,5262	3,6723	3,6745
$55/2$	2,7625	2,6689	2,5752	3,7398	3,7917
$57/2$	2,8079	2,7153	2,6232	3,8060	3,8084
$59/2$	2,8515	2,7610	2,6704	3,8713	3,8735
$61/2$	2,8950	2,8031	2,7168	3,9355	3,9375
$63/2$	2,9378	2,8501	2,7624	3,9945	4,0005
$65/2$	2,9800	2,8936	2,8072	4,0607	4,0625
$67/2$	3,0217	2,9365	2,8514	4,1218	4,1236
$69/2$	3,0626	2,9788	2,8949	4,1820	4,1838
$71/2$	3,1032	3,0205	2,9377	4,2415	4,2430
$73/2$	3,1432	3,0616	2,9799	4,3000	4,3015
$75/2$	3,1828	3,1022	3,0216	4,3578	4,3592
$77/2$	3,2218	3,1422	3,0626	4,4147	4,4162
$79/2$	3,2604	3,1817	3,1032	4,4711	4,4725
$81/2$	3,2983	3,2207	3,1432	4,5267	4,5280
$83/2$	3,3360	3,2594	3,1826	4,5816	4,5829
$85/2$	3,3697	3,2976	3,2179	4,6358	4,6371
$87/2$	3,4180	3,3353	3,2602	4,6895	4,6907

Tabelle 2.

	$\frac{K}{2^{1/2}}\{[(g_2-g_1)(j-1/2)]^{1/2}+[(g_2+g_1)(j+3/2)]^{1/2}\}$							$-\frac{K}{2^{1/2}}\{[(g_2+g_1)(j-1/2)]^{1/2}+[(g_2-g_1)(j+3/2)]^{1/2}\}$						
	λ							λ						
j	∞	+ 560	+ 70	+ 7,1	− 7,54	+ 2	0	∞	+ 560	+ 70	+ 7,1	− 7,54	+ 2	0
1/2		0,7071	0,7070	—	—				0,0020	—	—	—		
3/2		0,7071	0,7069	—	—				0,0023	0,0179	—	—		
5/2		0,7071	0,7065	—	—				0,0036	0,0292	—	—		
7/2		0,7071	0,7060	0,5100	0,5863				0,0049	0,0400	0,4886	0,3940		
9/2		0,7071	0,7053	0,5099	0,5835				0,0062	0,0505	0,4892	0,3995		
11/2		0,7071	0,7045	0,5096	0,5783				0,0075	0,0608	0,4897	0,4046		
13/2		0,7070	0,7035	0,5092	0,5693				0,0088	0,0709	0,4909	0,4124		
15/2		0,7070	0,7024	0,5080	0,5674				0,0101	0,0809	0,4916	0,4220		
17/2		0,7070	0,7013	0,5074	0,5620				0,0113	0,0907	0,4925	0,4296		
19/2		0,7069	0,7000	0,5068	0,5578				0,0125	0,1003	0,4931	0,4347		
21/2		0,7069	0,6985	0,5062	0,5539				0,0139	0,1097	0,4939	0,4395		
23/2		0,7069	0,6970	0,5058	0,5503				0,0151	0,1190	0,4942	0,4440		
25/2		0,7069	0,6956	0,5055	0,5472				0,0164	0,1281	0,4946	0,4479		
27/2		0,7069	0,6937	0,5050	0,5445				0,0177	0,1321	0,4950	0,4531		
29/2		0,7068	0,6919	0,5046	0,5419				0,0190	0,1423	0,4954	0,4554		
31/2		0,7068	0,6902	0,5041	0,5397				0,0202	0,1540	0,4955	0,4569		
33/2		0,7068	0,6882	0,5041	0,5376				0,0219	0,1636	0,4959	0,4594		
35/2		0,7067	0,6863	0,5039	0,5357				0,0227	0,1703	0,4961	0,4615		
37/2		0,7067	0,6844	0,5037	0,5341				0,0240	0,1780	0,4963	0,4634		
39/2		0,7067	0,6823	0,5034	0,5325				0,0253	0,1856	0,4965	0,4652		
41/2		0,7066	0,6803	0,5034	0,5313				0,0265	0,1929	0,4966	0,4668		
43/2		0,7066	0,6783	0,5032	0,5298				0,0278	0,2001	0,4967	0,4668		
45/2		0,7065	0,6761	0,5030	0,5286	0,5	0,5	0	0,0290	0,2070	0,4969	0,4697	0,5	0,5
47/2	0,7071	0,7065	0,6740	0,5029	0,5275				0,0303	0,2114	0,4971	0,4709		
49/2		0,7064	0,6919	0,5029	0,5264				0,0316	0,2203	0,4971	0,4721		
51/2		0,7063	0,6698	0,5027	0,5255				0,0337	0,2266	0,4973	0,4731		
53/2		0,7063	0,6677	0,5026	0,5246				0,0341	0,2327	0,4973	0,4740		
55/2		0,7062	0,6656	0,5026	0,5239				0,0353	0,2387	0,4974	0,4750		
57/2		0,7062	0,6635	0,5025	0,5231				0,0366	0,2444	0,4975	0,4759		
59/2		0,7061	0,6615	0,5023	0,5223				0,0378	0,2500	0,4976	0,4767		
61/2		0,7060	0,6595	0,5023	0,5216				0,0391	0,2554	0,4977	0,4774		
63/2		0,7060	0,6573	0,5023	0,5210				0,0403	0,2606	0,4980	0,4788		
65/2		0,7059	0,6553	0,5021	0,5204				0,0416	0,2656	0,4980	0,4788		
67/2		0,7058	0,6533	0,5019	0,5198				0,0428	0,2705	0,4980	0,4794		
69/2		0,7057	0,6509	0,5019	0,5192				0,0441	0,2751	0,4981	0,4800		
71/2		0,7056	0,6493	0,5019	0,5187				0,0453	0,2798	0,4981	0,4805		
73/2		0,7055	0,6474	0,5019	0,5183				0,0465	0,2843	0,4982	0,4810		
75/2		0,7055	0,6455	0,5018	0,5178				0,0478	0,2885	0,4982	0,4816		
77/2		0,7054	0,6441	0,5018	0,5174				0,0490	0,2929	0,4983	0,4821		
79/2		0,7053	0,6418	0,5018	0,5169				0,0503	0,2967	0,4983	0,4825		
81/2		0,7053	0,6400	0,5017	0,5165				0,0515	0,3006	0,4984	0,4829		
83/2		0,7052	0,6382	0,5017	0,5162				0,0528	0,3044	0,4984	0,4833		
85/2		0,7051	0,6365	0,5017	0,5158				0,0540	0,3081	0,4984	0,4837		
87/2		0,7049	0,6347	0,5016	0,5155				0,0552	0,3116	0,4985	0,4840		
89/2		0,7047	0,6333	0,5016	0,5151				0,0565	0,3152	0,4985	0,4841		

wo für q_a bzw. q_1 und q_2 die zu reinen $(a) \to (a)$-Übergängen gehörenden Amplituden:

q_1	q_2	
$\left[\frac{(j+3/2)(j+5/2)}{4(j+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j+1/2)(j+3/2)}{4(j+1)}\right]^{1/2}$	für P-Zweige
$\left[\frac{(2j+1)(j-1/2)(j+3/2)}{4j(j+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(2j+1)(j+1/2)^2}{4j(j+1)}\right]^{1/2}$	„ Q „
$\left[\frac{(j-1/2)(j-3/2)}{4j}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j+1/2)(j-1/2)}{4j}\right]^{1/2}$	„ R „

und für $T'(1,1) = T'(2,2) = [\frac{1}{2}]^{1/2}$, $T'(1,2) = -T(2,1) = -[1/2]^{1/2}$,
$T''(1,1) = T''(2,2) = K[(g_2 - g_1)(j-1/2)]^{1/2} + K[(g_2+g_1)(j+3/2)]^{1/2}$,
$T''(1,2) = -T''(2,1) = K[(g_2+g_1)(j-1/2)]^{1/2} - K[(g_2-g_1)(j+3/2)]^{1/2}$,

mit

$$g_1 = \frac{\lambda/2}{(j+1/2)} - (j+1/2),$$

$$g_2 = \left[(j+1/2)^2 + \frac{\lambda}{4}(\lambda-4)\right]^{1/2}$$

und

$$K = \frac{1}{2[g_2(j+1/2)]^{1/2}}$$

einzusetzen sind. j stellt die Anfangsrotationsquantenzahl, λ den Parameter $\Delta E/B$ (für die NOγ-Banden gleich 70, für OH $\sim -7{,}5$, CH ~ 2, HgH ~ 560 usw.) dar.

Tabelle 1 enthält die Werte der Amplituden q_a, Tabelle 2 die Werte der Ausdrücke:

$$\frac{K}{2^{1/2}}\{[(g_2-g_1)(j-1/2)]^{1/2} + [(g_2+g_1)(j+3/2)]^{1/2}\}$$

und

$$-\frac{K}{2^{1/2}}\{[(g_2+g_1)(j-1/2)]^{1/2} - [(g_2-g_1)(j+3/2)]^{1/2}\}$$

als Funktion von j.

Die in den vorhergehenden Arbeiten* benutzte Mullikensche Bezeichnung der NOγ-Bandenzweige hängt mit der hier gebrauchten wie folgt zusammen:

${}^{O}P_{12}(j) \sim P_{2\to1}(j-1)$,	$P_1(j) \sim P_{2\to2}(j-1)$,
$P_2(j) \sim P_{1\to1}(j-1)$,	${}^{Q}P_{21}(j) \sim P_{1\to2}(j-1)$,
${}^{P}Q_{12}(j) \sim Q_{2\to1}(j)$,	$Q_1(j) \sim Q_{2\to2}(j)$,
$Q_2(j) \sim Q_{1\to1}(j)$,	${}^{R}Q_{21}(j) \sim Q_{1\to2}(j)$,
${}^{Q}R_{12}(j) \sim R_{2\to1}(j+1)$,	$R_1(j) \sim R_{2\to2}(j+1)$,
$R_2(j) \sim R_{1\to1}(j+1)$,	${}^{S}R_{21}(j) \sim R_{1\to2}(j+1)$.

* B. Pogány u. R. Schmid, ZS. f. Phys. 54, 779, 1929; R. Schmid, l. c.

Fig. 1 stellt die auf Grund der Formeln (α) mit Hilfe der in einer Arbeit von B. Pogány und R. Schmid* angegebenen Boltzmannfaktoren (für $T = 2200°$ abs.) berechnete Intensitätsverteilung dar (j Endrotationsquantenzahl).

Wenn man die Fig. 1 vorliegender Arbeit mit der die Messungsergebnisse darstellenden Fig. 1 bzw. Tabelle 1 der vorhergehenden Arbeit Schmids*

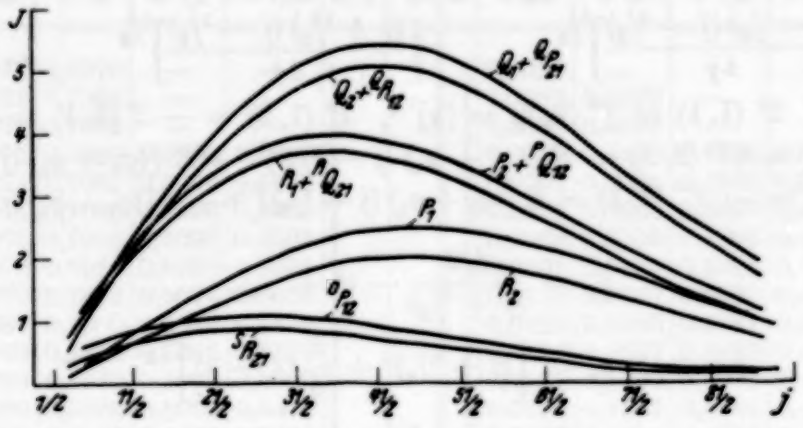


Fig. 1.

vergleicht, ist festzustellen, daß die relative Intensitätsfolge der Zweige dieselbe ist.

Die Neuberechnung der Intensitätsverteilung erfolgte auf Anregung des Herrn Institutsleiters Prof. Dr. B. Pogány.

Budapest, Institut für Experimentalphysik der Techn. Hochschule.

* l. c.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Zum Einfluß der Spaltbreite auf die Intensitätsverteilung in Spektrallinien.

Von **P. H. van Cittert** in Utrecht.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 18. September 1930.)

Die Verbreiterung der Spektrallinien durch die Verbreiterung des Spaltes ist abhängig von der Art der Spaltbeleuchtung und von dem Öffnungswinkel des in den Kollimator eintretenden Lichtbündels. Zwei Grenzfälle sind hierbei zu unterscheiden, nämlich Spaltbeleuchtung mit einem sehr weit geöffneten Lichtbündel und mit einem sehr engen. Im zweiten Falle sind die Linien wesentlich schmäler. Der in der Praxis übliche Fall, wobei der Kollimator gerade ausgefüllt wird, liegt mitten zwischen den beiden Grenzfällen. Mit jedem Öffnungswinkel korrespondiert eine gewisse Grenzspaltbreite, welche nicht überschritten werden soll.

Wie bekannt, gibt ein Spektralapparat selbst im Grenzfalle, daß ein unendlich schmaler Spalt mit vollkommen monochromatischem Licht beleuchtet wird, keine unendlich schmale Spektrallinie, sondern eine Linie von endlicher Breite.

Denken wir uns in einem Punkte der Fokalebene der Kollimatorlinse L_1, z. B. in Q (Fig. 1) eine monochromatische Lichtlinie, deren Schwingungen bestimmt werden durch

$$S_Q = \sin nt,$$

dann werden die Schwingungen in der ganzen Fläche DD', also auch im Punkte P_1 dieser Fläche

$$S_{P_1} \infty \sin nt$$

sein. Im Punkte P der Fläche GG' senkrecht auf der optischen Achse des Kollimators $S_P L_1$ ist die Schwingung

$$S_P \infty \sin\left(nt + \frac{2\pi x \psi'}{\lambda}\right) dx$$

oder

$$S_P \infty \sin(nt + x\psi)\, dx,$$

worin $\psi = 2\pi\psi'/\lambda$.

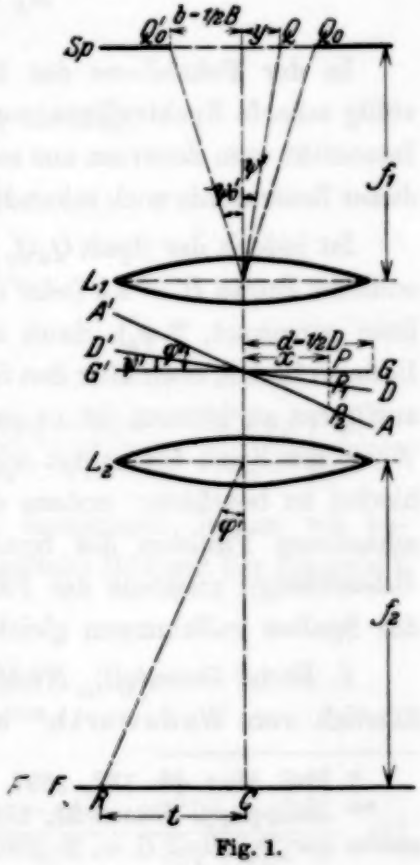


Fig. 1.

Im Punkte P_2 der Fläche AA', deren Schwingungen mit gleicher optischer Weglänge in R zusammenkommen, ist die Schwingung dann

$$S_{P_2} \infty \sin \{nt + x(\psi - \varphi)\}\, dx,$$

worin $\varphi = 2\pi\varphi'/\lambda$, und also wird die Totalschwingung im Punkte R gegeben durch

$$S_R \infty \int_{-d}^{+d} \sin \{nt + x(\psi - \varphi)\}\, dx,$$

worin $d = \frac{1}{2} D =$ die halbe Breite der als ein Rechteck gedachten beugenden Öffnung des Prismas oder des Gitters, das sich zwischen den beiden Linsen befindet, vorstellt.

Also wird die Schwingung in R gegeben durch

$$S_R \infty \frac{\sin(\psi - \varphi)\, d}{\psi - \varphi} \sin nt,$$

die Amplitude durch

$$A_R \infty \frac{\sin\ \psi - \varphi)\, d}{\psi - \varphi}$$

und die Energie durch

$$E_R \infty \frac{\sin^2(\psi - \varphi)\, d}{(\psi - \varphi)^2}.$$

In der Fokalebene der Kameralinse bekommen wir also nicht eine völlig scharfe Spektrallinie, sondern eine Linie von endlicher Breite, deren Intensität vom Zentrum aus schnell nach Null abfällt und an beiden Seiten dieser Zentrallinie noch sekundäre Maxima zeigt (siehe Fig. 2, Fall $\psi_0 d = 0$).

Ist jedoch der Spalt $Q_0 Q_0'$ nicht unendlich schmal, sondern hat er eine endliche Breite $B = 2b$ (oder in Winkelmaß, vom Zentrum der Kollimatorlinse gerechnet, $2\psi_0'$), dann muß man, um die Intensitätsverteilung im Bilde zu finden, noch über den Spalt integrieren. Um jedoch diese Integration ausführen zu können, ist es unbedingt notwendig, zu wissen, auf welcher Weise der Spalt beleuchtet wird. Zwei ganz verschiedene Grenzfälle sind hierbei zu beachten: erstens der Fall, daß die Schwingungen in den verschiedenen Punkten des Spaltes völlig unabhängig sind (*nichtkohärente Beleuchtung*); zweitens der Fall, daß die Schwingungen in allen Punkten des Spaltes vollkommen gleiche Phase haben (*kohärente Beleuchtung*).

1. Erster Grenzfall: Nichtkohärente Beleuchtung. Dieser Fall ist ausführlich von Wadsworth* und Schuster** behandelt worden; leider

* Phil. Mag. **40**, 137, 1897.

** Astrophys. Journ. **21**, 197, 1905. Die Zahlen in der ersten Horizontalspalte der Tabelle 2 (l. c., S. 206) müssen jedoch alle durch 4 dividiert werden.

kommt er in der Praxis nicht vor: ein selbstleuchtender Spalt von einer Enge, wie diese in der Spektroskopie gebräuchlich ist, ist nahezu ausgeschlossen. Wie wir jedoch unten zeigen werden, ist dieser Fall ein Grenzfall, den wir annäherungsweise erreichen können, wenn wir ein sehr weit geöffnetes Lichtbündel durch den Spalt in den Kollimator schicken, entweder, indem wir eine sehr breite Lichtquelle vor den Spalt stellen, oder indem wir die Lichtquelle mit einer sehr großen Kondensorlinse auf den Spalt abbilden.

Weil das Licht, das von den verschiedenen Punkten des Spaltes herkommt, voneinander unabhängig ist, können wir in diesem Falle ohne weiteres die Energie integrieren. Wir erhalten also für die Intensitätsverteilung im Bilde

$$J_{\varphi d} \infty \int_{-\psi_0}^{+\psi_0} \frac{\sin^2(\psi - \varphi)\, d}{(\psi - \varphi)^2} d\varphi$$

oder

$$J_{\varphi d} \infty \int_{(-\psi_0 - \varphi)\, d}^{(\psi_0 - \varphi)\, d} \frac{\sin^2 \alpha}{\alpha^2} d\alpha.$$

Nun ist:

$$\int_0^a \frac{\sin^2 \alpha}{\alpha^2} d\alpha = -\frac{\sin^2 \alpha}{\alpha} + Si(2\alpha),$$

worin

$$Si(\alpha) = \int_0^a \frac{\sin \alpha}{\alpha} d\alpha.$$

Also, weil $Si(\alpha) = -Si(-\alpha)$:

$$J_{\varphi d} \infty Si\,2(\psi_0 - \varphi)\, d + Si\,2(\psi_0 + \varphi)\, d - \frac{\sin^2(\psi_0 - \varphi)\, d}{(\psi_0 - \varphi)\, d} - \frac{\sin^2(\psi_0 + \varphi)\, d}{(\psi_0 + \varphi)\, d}.$$

Den Proportionalitätsfaktor können wir bestimmen, indem wir bemerken, daß wir für $d = \infty$ das geometrisch optische Bild mit der Energie 1 bekommen müssen. Weil nun

$$Si(\infty) = \frac{\pi}{2} \quad \text{und} \quad \frac{\sin^2 \infty}{\infty} = 0,$$

ist also

$$J_{\varphi d} = \frac{1}{\pi} \left\{ Si\,2(\psi_0 - \varphi)\, d + Si\,2(\psi_0 + \varphi)\, d - \frac{\sin^2(\psi_0 - \varphi)\, d}{(\psi_0 - \varphi)\, d} - \frac{\sin^2(\psi_0 + \varphi)\, d}{(\psi_0 + \varphi)\, d} \right\}. \quad (1)$$

In Fig. 2 ist die Intensitätsverteilung für verschiedene Werte der Spaltbreite angegeben. Die Spaltbreite wird bestimmt durch den Parameter $\psi_0 d$. Weil nun $\psi_0 = 2\pi\psi_0'/\lambda$ und $2\psi_0' = B/f_1$ und schließlich $2d/f_1 = \Omega_1 =$ der Öffnungswinkel des Kollimators, ist also der Parameter auch zu schreiben:

$$\frac{\pi}{2}\frac{B}{\lambda}\Omega_1 = \frac{\pi}{2}\nu_1\Omega_1,$$

worin ν_1 die Spaltbreite in Wellenlängen gemessen vorstellt. Eine Spaltbreite $\psi_0 d = \pi/2$ korrespondiert also mit einem Spalt, der so weit ist,

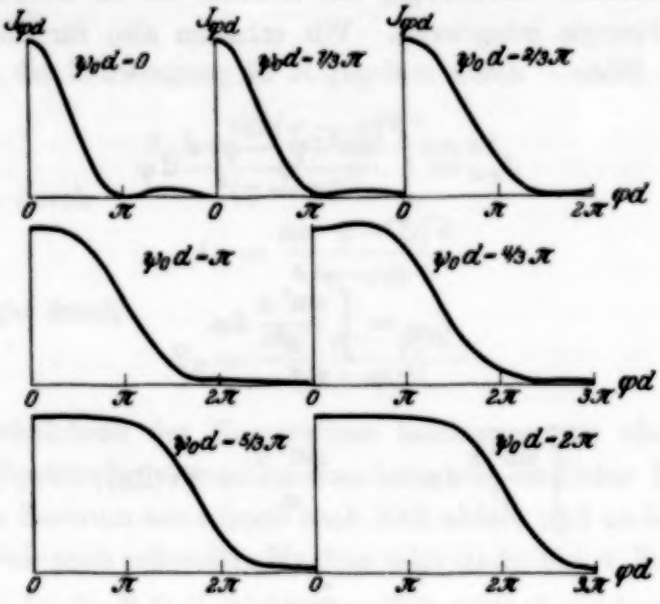


Fig. 2.

daß seine Breite in Wellenlängen gemessen gleich dem umgekehrten Öffnungswinkel des Kollimators ist.

Ebenso wird die Stelle im Beugungsbild bestimmt durch $\varphi d = \pi\Omega_2 t/\lambda$ worin $t =$ der Abstand des betrachteten Punktes vom Zentrum der Spektrallinie in Zentimeter ist, also $t/\lambda =$ derselbe Abstand, jetzt jedoch in Wellenlängen ausgedrückt, und $\Omega_2 =$ der Öffnungswinkel der Kameralinse L_2.

Bei unendlich schmalem Spalt liegen die Nullpunkte bei $\varphi d = \pi$, 2π usw., also bei $t/\lambda = 1/\Omega_2$, $2/\Omega_2$ usw.

Bei unendlich schmalem Spalt bekommt man das allbekannte Beugungsbild (Fig. 2, $\psi_0 d = 0$) mit einer Halbwertsbreite* $H_{nc} = 0{,}43\,\pi$ (ge-

* Obwohl der Halbwertsbreite für die Bestimmung des Wirkungsgrades eines Spektralapparats nicht mehr der Wert beizulegen ist wie früher, weil es jetzt möglich ist, durch Bestimmung der Intensitätskurven und Analysierung

rechnet vom Zentrum der Linie bis zur Stelle, wo die Intensität auf die Hälfte abgefallen ist). Öffnet man den Spalt allmählich, so nimmt diese Halbwertsbreite zu, erst langsam, später jedoch nahezu proportional mit der Spaltbreite. Für Spalte breiter als $\psi_0 d = \frac{2}{3}\pi$ wird die Breite bestimmt durch die Formel

$$H_{nc} = \psi_0 d + 0{,}03\,\pi.$$

In Fig. 3 ist der Zusammenhang der Halbwertsbreite H_{nc} mit der Spaltbreite $\psi_0 d$ graphisch dargestellt. In derselben Figur ist auch die Abhängigkeit der Intensität im Zentrum I_c der Linie von der Spaltbreite angegeben. Wie aus Formel (1) hervorgeht, ist für $\varphi d = 0$

$$I_c = \frac{2}{\pi} Si\, 2\psi_0 d,$$

also ändert sich die Zentralintensität mit der Spaltbreite wie der Integralsinus.

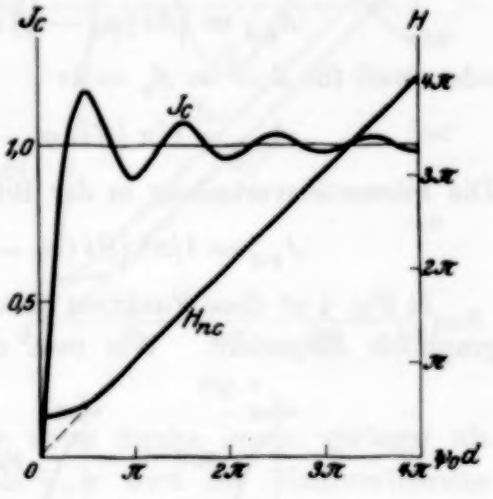


Fig. 3.

Aus Fig. 3 geht unmittelbar hervor, daß es keinen Zweck hat, mit breiteren Spalten zu arbeiten als solchen, die durch $\psi_0 d = \pi/2$ bedingt sind. Unterhalb dieser Grenze ist die Breite noch gering, oberhalb dieser Grenze jedoch nimmt die Breite schnell zu, und man gewinnt nichts an Intensität, ja, man verliert sogar Intensität im Zentrum der Linie. Im Falle der „nichtkohärenten Beleuchtung" soll man also den Spalt nie breiter machen als $\psi_0 d = \pi/2$, oder was dasselbe ist: *man muß die Spaltbreite so wählen, daß das Produkt der Breite, in Wellenlängen gemessen, multipliziert mit dem Öffnungswinkel des Kollimators kleiner als Eins ist**.

Wählt man den Spalt schmaler, so nimmt die Breite der Linien ein wenig, die Intensität jedoch stark ab. Im allgemeinen ist es am günstigsten, den Spalt nahezu $= \psi_0 d = \pi/2$ zu wählen. Die Zentrumsintensität ist dann so groß wie möglich, während die Halbwertsbreite höchstens von $0{,}43\,\pi$ $(\psi_0 d = 0)$ bis $0{,}57\,\pi$ $(\psi_0 d = \pi/2)$ zunimmt.

---

derselben Linien zu trennen, welche einander viel näher liegen, als durch das „Auflösungsvermögen" bedingt ist, haben wir die Halbwertsbreite dennoch als ein Maß für die Verbreiterung der Linien durch Verbreiterung des Spaltes angenommen.

* Bei kontinuierlichen Spektren nimmt selbstredend die Intensität auch für breitere Spalte zu, jedoch wird die Reinheit des Spektrums stark verringert.

2. Zweiter Grenzfall: Kohärente Beleuchtung. In diesem Falle liegt die Sache ganz anders. Um die Intensitätsverteilung in der Bildebene zu bestimmen, muß man nicht die Energie nach ψ integrieren, sondern die Amplitude und dann nachher das erhaltene Resultat quadrieren. Die Amplitude in der Fokalebene wird

$$A_{\varphi d} \infty \int_{-\psi_0}^{+\psi_0} \frac{\sin(\psi_0 - \varphi)\, d}{\psi_0 - \varphi}\, d\psi,$$

also

$$A_{\varphi d} \infty \left\{Si(\psi_0 - \varphi)\, d + Si(\psi_0 + \varphi)\, d\right\},$$

oder, weil für $d = \infty$ $A_r = 1$:

$$A_{\varphi d} = 1/\pi \left\{Si(\psi_0 - \varphi)\, d + Si(\psi_0 + \varphi)\, d\right\}.$$

Die Intensitätsverteilung in der Bildfläche wird also bestimmt durch

$$J_{\varphi d} = 1/\pi^2 \left\{Si(\psi_0 - \varphi)\, d + Si(\psi_0 + \varphi)\, d\right\}^2. \qquad (2)$$

In Fig. 4 ist diese Funktion für verschiedene Werte der Spaltbreite $\psi_0 d$ graphisch dargestellt. Wie man unmittelbar sieht, ist die Intensitäts-

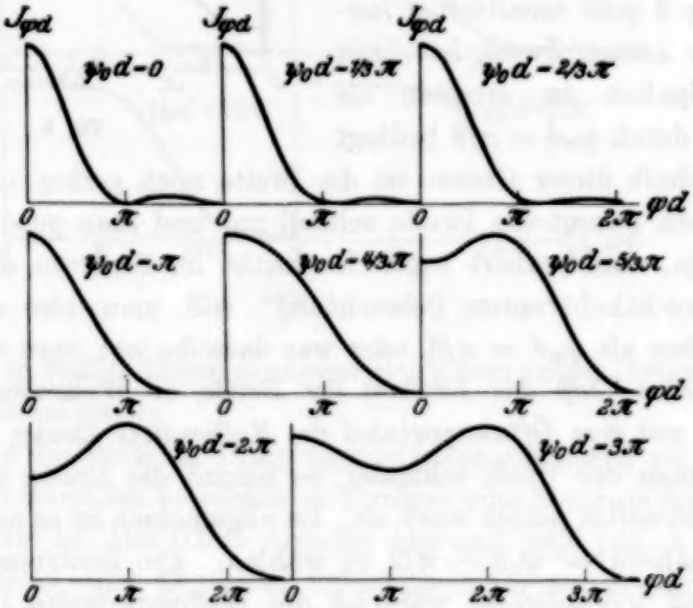


Fig. 4.

verteilung eine ganz andere als im „nichtkohärenten" Falle. Während in diesem Falle die Linie sich mit zunehmender Spaltbreite einfach verbreitert, treten im „kohärenten" Falle in der Spektrallinie Beugungsfransen auf, so daß z. B. bei einer Spaltbreite $\psi_0 d = 2\pi$ die Linie scheinbare Selbstumkehrung vortäuscht. Bei noch weiterem Spalt wird die Linie

scheinbar dreifach ($\psi_0 d = 3\,\pi$), vierfach ($\psi_0 d = 4\,\pi$) usw. Die maximale Intensität liegt für Spalte breiter als $^4/_3\,\pi$ nicht im Zentrum der Linie, sondern ungefähr an den Stellen $\varphi d = \psi_0 d - \pi$. In Fig. 5 sind sowohl die zentrale Intensität I_c als die maximale Intensität I_m graphisch dargestellt. Die zentrale Intensität nähert sich für breite Spalte dem Wert 1, die maximale Intensität jedoch dem Wert 1,17. Selbstredend soll man die Halbwertsbreite H_c definieren als den Abstand des Zentrums der Spektrallinie von der Stelle, wo die Intensität auf die Hälfte der Maximalintensität abgefallen ist. Der Zusammenhang von H_c mit der Spaltbreite ist in derselben Figur dargestellt, die Kurve H_{nc} ist zum Vergleich gestrichelt eingezeichnet. Wie man sieht, nimmt die Linienbreite viel langsamer mit der Spaltbreite zu, und die Halbwertsbreite ist selbst für weite Spalte immer geringer als die Spaltbreite. Für Spalte weiter als $^4/_3\,\pi$ wird die Halbwertsbreite nahezu bestimmt durch die Formel

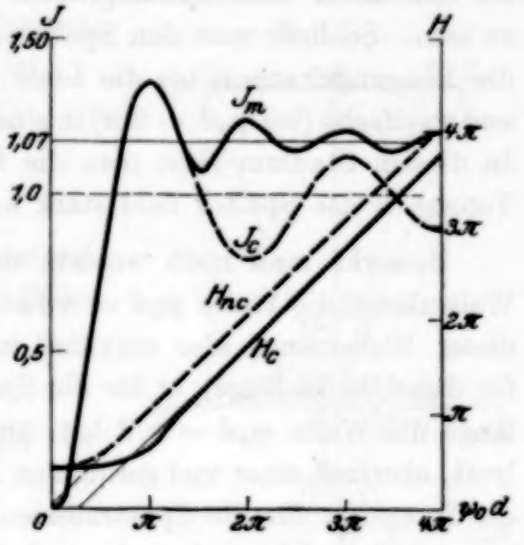


Fig. 5.

$$H_c = \psi_0 d - 0{,}27\,\pi,$$

während im „nichtkohärenten Falle"

$$H_{nc} = \psi_0 d + 0{,}03\,\pi$$

war.

Die „Grenzspaltbreite" liegt jetzt nicht bei $\psi_0 d = \pi/2$, wie im nichtkohärenten Falle, sondern bei $\psi_0 d = \pi$. Bei dieser Breite ist die maximale Intensität der Linie sogar 36% mehr als die Intensität der Spaltbeleuchtung, während die Halbwertsbreite von nur $0{,}43\,\pi$ (bei $\psi_0 d = 0$) bis $0{,}63\,\pi$ zugenommen hat. Ein weiterer Unterschied ist noch, daß im kohärenten Falle die Minima exakt Null bleiben und also die sekundären Maxima nicht mit der Hauptlinie zusammenfließen. Die relative Intensität der sekundären Maxima nimmt mit zunehmender Spaltbreite erst ab, so daß z. B. für die Spaltbreite $\psi_0 d = \pi$ diese relative Intensität weniger als 1% beträgt; für weitere Spalte jedoch nimmt sie wieder zu.

Dieser Fall ist annähernd zu verwirklichen, indem man eine Geisslerröhre in die optische Achse des Kollimators nicht zu nahe vor den Spalt

stellt. Bei sehr weiten Spalten sieht man dann in dem Spektroskop ein breites Spaltbild, das jedoch nicht gleichmäßig beleuchtet ist, sondern an jedem der Ränder ein System von Beugungsfransen aufweist. Schließt man jetzt den Spalt allmählich, so nähern sich die beiden Systeme, bis sie schließlich übereinandergreifen. Die Linie scheint dann mehrfach zu sein. Schließt man den Spalt noch weiter, so verschwinden allmählich die Beugungsfransen, bis die Linie durch eine dreifache (bei $\psi_0 d = 3\pi$) und zweifache (bei $\psi_0 d = 2\pi$) in eine einfache Linie übergeht (bei $\psi_0 d = \pi$). In diesem Stadium sieht man die Linie sich aufhellen, um bei weiterem Verengern des Spaltes bald stark an Intensität zu verlieren.

Bemerkt muß noch werden, daß, wenn der Spalt für eine gewisse Wellenlänge die Weite $\psi_0 d = \pi$ hat, und die Helligkeit der Spektrallinien dieser Wellenlänge also maximal ist (1,36 × die Helligkeit des Spaltes für diese Wellenlänge), er für die Spektrallinien mit der doppelten Wellenlänge die Weite $\psi_0 d = \pi/2$ hat, und also die Spektrallinie etwas minder breit, aber mit einer viel geringeren Intensität abgebildet wird, und ebenso die Intensität für die Spektrallinien mit halber Wellenlänge viel geringer ist und diese Linien doppelt erscheinen. In der Tat gilt $\psi_0 = 2\pi\psi_0'/\lambda$, also ist ψ_0 bei konstanter Spaltbreite ψ_0' umgekehrt proportional mit λ.

Auch dieser Fall kommt in der Praxis selten vor; meistens stellt man entweder eine ziemlich ausgebreitete Lichtquelle vor den Spalt des Spektrographen, oder man bildet mittels einer Kondensorlinse die Lichtquelle mehr oder weniger scharf in der Spaltebene ab. Beide Fälle führen zu ganz anderen Resultaten.

Betrachten wir erst den Fall, daß eine Lichtquelle ohne Zwischenschaltung einer Kondensorlinse vor den Spalt gestellt wird:

3. Lichtquelle ohne Kondensorlinse vor dem Spalt. Betrachten wir erst einen einzigen Lichtpunkt Z, den wir uns in größerer Entfernung von dem Spalt denken wollen (Fig. 6). Hat dieser Punkt die Schwingung $\sin nt$, so ist die Schwingung des Punktes Q_1 in der Fläche AA'

$$S_{Q_1} \infty \sin nt,$$

also die des Punktes Q in der Spaltebene

$$S_Q \infty \sin\left(nt + \frac{2\pi\chi'}{\lambda} y\right)$$

oder

$$S_Q \infty \sin(nt + \chi y),$$

wenn wieder

$$\frac{2\pi\chi'}{\lambda} = \chi.$$

Verbinden wir Z mit dem Zentrum G des Spaltes und verlängern wir diese Verbindungslinie, bis sie die Kollimatorlinse in H trifft, und bezeichnen wir den Abstand dieses Punktes vom Zentrum K der Linse mit z, so ist

$$\chi' y = \chi' f_1 \psi' = z\psi',$$

also

$$\chi y = z\psi,$$

worin ψ' bzw. ψ wieder dieselbe Bedeutung hat wie die im ersten und zweiten Falle. Also

$$S_Q \infty \sin(nt + \psi z).$$

Das Spaltelement $d\psi$ in Q gibt im Punkte P_1 die Schwingung

$$S_{P_1} \infty \sin(nt + \psi z)\, d\psi,$$

also in P

$$S_P \infty \sin(nt + \psi z + \psi x)\, d\psi,$$

und in P_2

$$S_{P_2} \infty \sin(nt + \psi z + \psi x - \varphi x)\, d\psi.$$

Die Schwingung im Punkte R der Bildebene, verursacht durch das Element $d\psi$ in Q auf dem Wege über das Element dx in P, ist also

$$S'_R \infty \sin(nt + \psi z + \psi x - \varphi x)\, d\psi\, dx,$$

und die Totalschwingung in R

$$S_R \infty \int_{-\psi_0}^{+\psi_0} d\psi \int_{-d}^{+d} dx \sin(nt + \psi z + \psi x - \varphi x).$$

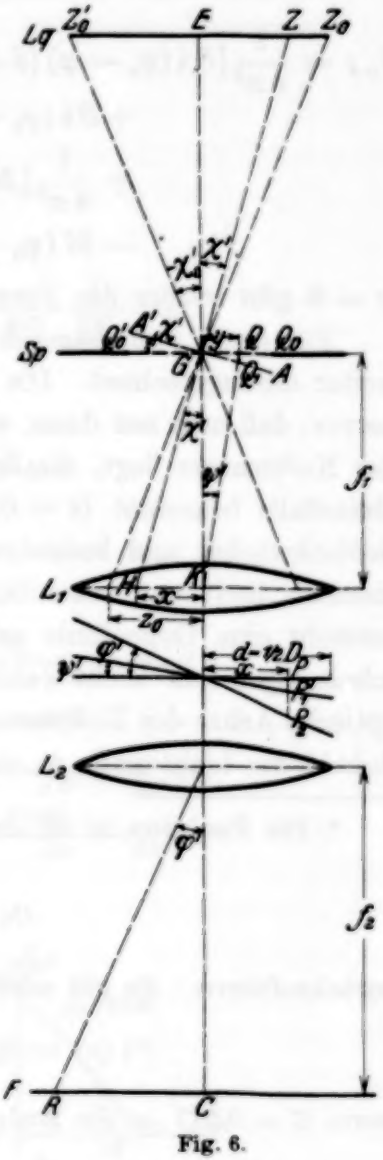


Fig. 6.

Die Integration ergibt

$$\begin{aligned} S_R \infty\ & [\sin(nt + \varphi z)\,\{Si(\psi_0 - \varphi)(d+z) + Si(\psi_0 + \varphi)\cdot(d+z) \\ & + Si(\psi_0 - \varphi)(d-z) + Si(\psi_0 + \varphi)(d-z)\} \\ & + \cos(nt + \varphi z)\,\{M(\psi_0 - \varphi)(d+z) - M(\psi_0 + \varphi)\cdot(d+z) \\ & - M(\psi_0 - \varphi)(d-z) + M(\psi_0 + \varphi)(d-z)\}], \end{aligned}$$

worin $Si(\alpha)$ wieder den Integralsinus, $M(\alpha)$ jedoch das Integral

$$M = \int_0^\alpha \frac{1-\cos\alpha}{\alpha}\, d\alpha \,*$$

vorstellt.

Die Intensitätsverteilung, durch Z in der Bildebene verursacht, wird also

$$\begin{aligned} J_{\varphi d} = \frac{1}{4\pi^2}[&Si(\psi_0-\varphi)(d+z) + Si(\psi_0+\varphi)(d+z) \\ &+ Si(\psi_0-\varphi)(d-z) + Si(\psi_0+\varphi)(d-z)]^2 \\ &+ \frac{1}{4\pi^2}[M(\psi_0-\varphi)(d+z) - M(\psi_0+\varphi)(d+z) \\ &- M(\psi_0-\varphi)(d-z) + M(\psi_0+\varphi)(d-z)]^2 \end{aligned} \qquad (3)$$

[$z = 0$ gibt wieder die Formel (2) des zweiten Grenzfalls].

Für einen Fall, nämlich für die Spaltbreite $\psi_0 d = \pi$, haben wir dies weiter durchgerechnet. Die Resultate findet man in Fig. 8. Hieraus geht hervor, daß man nur dann, wenn der Lichtpunkt z auf der optischen Achse des Kollimators liegt, die lichtstarke, ziemlich schmale Linie des zweiten Grenzfalls bekommt ($z = 0$). Schon für $z = {}^1/_3\, d$ ist die Spektrallinie lichtschwächer und bedeutend breiter. Für $z = {}^2/_3\, d$ ist die Linie schon ziemlich breit und scheinbar umgekehrt, für noch größere Werte von z entsteht eine Doppellinie an der Stelle $\varphi d = \psi_0 d$. Man kann diese Erscheinungen sehr leicht wahrnehmen, wenn man eine Geisslerröhre auf die optische Achse des Kollimators stellt und dann langsam seitlich verschiebt. Sobald die Lichtquelle so weit verschoben ist, daß ihr Licht geometrisch

---

* Die Funktion M ist unmittelbar auf den Integralkosinus

$$Ci(\alpha) = -\int_\alpha^\infty \frac{\cos\alpha}{\alpha}\, d\alpha$$

zurückzuführen. Es gilt nämlich

$$Ci(\alpha) = C + \frac{1}{2}\lg\alpha^2 - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2}{2!} + \frac{1}{4}\frac{\alpha^4}{4!} - \cdots,$$

worin $C = 0{,}577$ = die Eulersche Konstante. Weiter ist

$$M(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1-\cos\alpha}{\alpha}\, d\alpha = \frac{1}{2}\frac{\alpha^2}{2!} - \frac{1}{4}\frac{\alpha^4}{4!} + \cdots,$$

also

$$M(\alpha) = C + {}^1/_2 \lg\alpha^2 - Ci(\alpha).$$

In Fig. 7 ist die Funktion M graphisch dargestellt: sie oszilliert um die Funktion $C + {}^1/_2 \lg\alpha^2$, welche gestrichelt eingezeichnet ist.

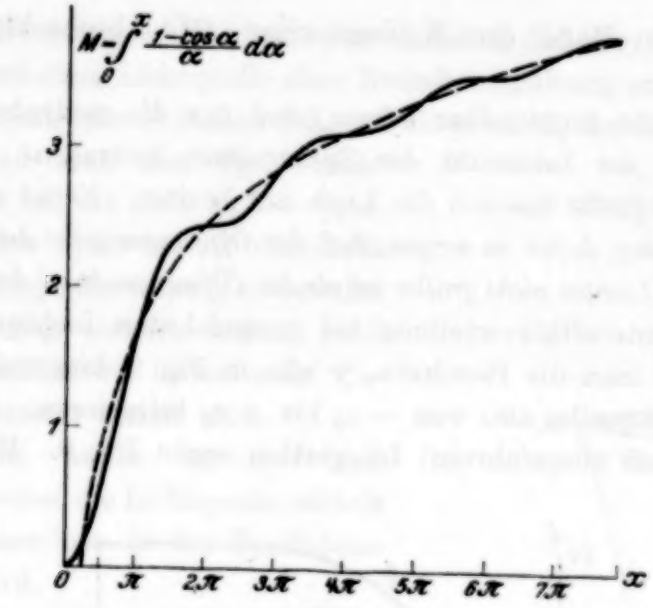


Fig. 7.

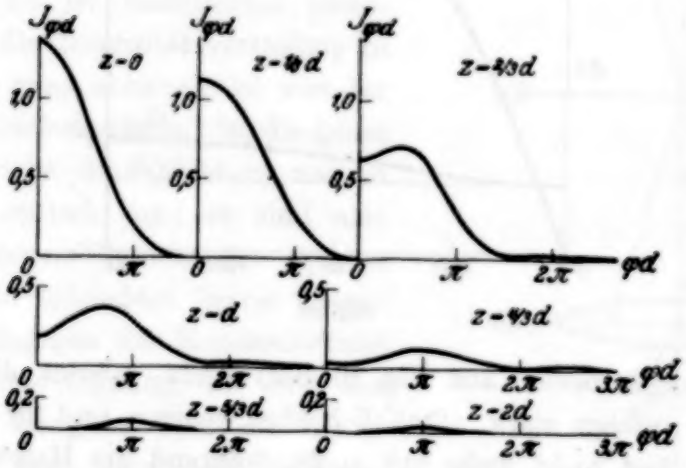


Fig. 8.

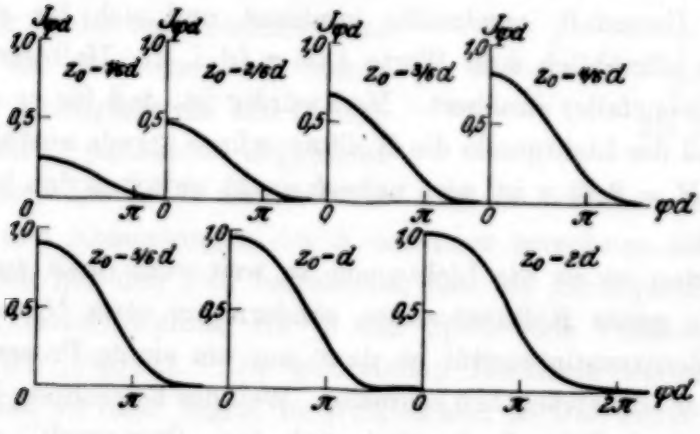


Fig. 9.

optisch an den Rand der Kollimatorlinse fällt, beobachtet man eine Doppellinie.

Hieraus geht unmittelbar hervor, daß nur die zentralen Teile einer Lichtquelle zu der Intensität der Spektrallinie beitragen. Die äußeren Teile der Lichtquelle machen die Linie nur breiter. *Es ist also von allergrößter Bedeutung, dafür zu sorgen, daß der Öffnungswinkel des in den Spalt hereintretenden Lichtes nicht großer ist als der Öffnungswinkel des Kollimators.*

Um die Intensitätsverteilung bei ausgedehnten Lichtquellen zu bestimmen, muß man die Resultate, welche in Fig. 8 dargestellt sind, über die ganze Lichtquelle, also von $-z_0$ bis $+z_0$ integrieren. Die Resultate dieser (graphisch ausgeführten) Integration ergibt Fig. 9. Wie aus dieser

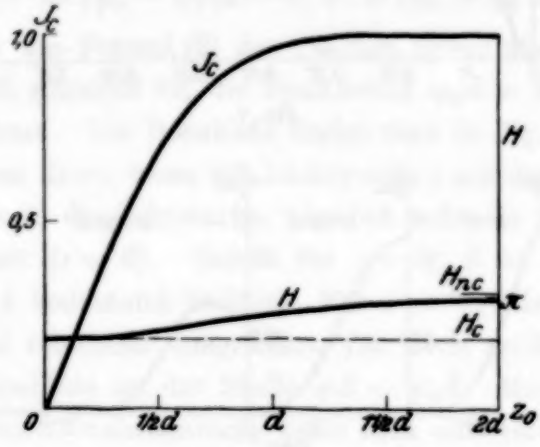


Fig. 10.

Figur und noch besser aus Fig. 10 hervorgeht, nimmt die Zentrumsintensität J_c anfangs stark, allmählich aber weniger, und für Werte von z_0 größer als d fast nicht mehr mit z_0 zu, während die Halbwertsbreite H von dem Werte 0,63 π (d. i. die Halbwertsbreite H_c für die Spaltbreite π im zweiten Grenzfall) regelmäßig zunimmt und sich für stets breitere Lichtquellen allmählich dem Werte 1,03 π (d. i. die Halbwertsbreite H_{nc} des ersten Grenzfalls) annähert. Merkwürdig ist, daß für $z_0 = d$, also für den Fall, daß die Lichtquelle die Kollimatorlinse gerade ausfüllt, die Halbwertsbreite $H = 0{,}83\,\pi$ ist, also nahezu exakt zwischen den beiden Grenzwerten liegt.

Am besten ist es, die Lichtquelle so weit vom Spalt zu stellen, daß sie nicht die ganze Kollimatorlinse, sondern nur etwa $^3/_4$ derselben ausfüllt. Die Zentrumsintensität ist dann nur um einige Prozent verringert, die Linie aber ist beträchtlich schmaler. Weil der betrachtete Fall zwischen den beiden Grenzfällen liegt, wird auch der „Grenzspalt" zwischen den

Werten $\frac{1}{2}\pi$ und π liegen. Man kann also schließen, daß man bei Beleuchtung des Spaltes mit einer Lichtquelle ohne Zwischenschaltung einer Kondensorlinse diese Lichtquelle so stellen soll, daß sie etwa $^3/_4$ des Kollimators ausfüllt und daß man den Spalt nicht breiter öffnen soll als etwa $\psi_0 d = {}^3/_4\,\pi$. Macht man den Spalt breiter oder stellt man die Lichtquelle näher, so werden die Spektrallinien wirklich breiter, ohne daß demgegenüber ein bedeutender Gewinn an Intensität erzielt wird.

Schließlich wollen wir den Fall besprechen, wobei die Lichtquelle mittels einer Kondensorlinse in der Spaltebene abgebildet wird.

4. Abbildung der Lichtquelle in der Spaltebene. Es ist unmittelbar einzusehen, daß die Intensitätsverteilung in diesem Falle ganz abhängig ist von der Größe der Kondensorlinse. Ist die Linse sehr groß, so ist die Abbildung nahezu geometrisch optisch, und es sind also die verschiedenen Punkte des Spaltes nicht kohärent beleuchtet (erster Grenzfall). Hat dagegen die Kondensorlinse eine sehr kleine Öffnung, so wird das Licht durch Beugung über den Spalt ausgebreitet und man hat also den zweiten Grenzfall. Dazu kommt jedoch, daß wegen der Fehler der Kondensorlinse und wegen der Tatsache, daß durch die Tiefe der Lichtquelle nie alle Punkte scharf in der Spaltebene abgebildet werden können, das Licht immer über größere Strecken kohärent ist, als sich aus den Abmessungen des Kondensors berechnen läßt.

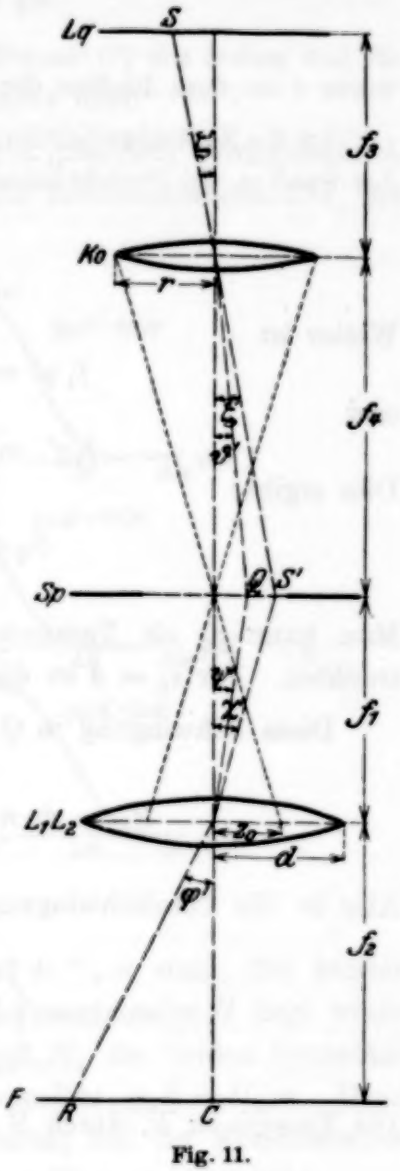


Fig. 11.

Wir wollen nur den Fall betrachten, daß die Lichtquelle L_q mittels einer idealen Kondensorlinse *Ko* in der Spaltebene vollkommen scharf abgebildet wird (Fig. 11). Die gefundenen Resultate werden also dem ersten Grenzfall zu nahe liegen, in Wirklichkeit ist die wahre Intensitätsverteilung derjenigen des zweiten Grenzfalles etwas näher.

Der Punkt L der Lichtquelle gibt im Punkte Q der Spaltebene die Schwingung

$$S_Q \infty \sin nt \frac{\sin(\zeta - \vartheta) r}{\zeta - \vartheta},$$

worin r = dem Radius der Kondensorlinse.

Ist die Zentralprojektion von r auf die Kollimatorlinse mit dem Zentrum des Spaltes als Projektionszentrum gleich z_0, dann ist

$$r = \frac{f_4}{f_1} z_0.$$

Weiter ist

$$f_1 \psi' = f_4 \vartheta' \quad \text{oder} \quad f_1 \psi = f_4 \vartheta$$

und

$$f_1 \chi' = f_4 \zeta' \quad \text{oder} \quad f_1 \chi = f_4 \zeta.$$

Dies ergibt:

$$S_Q \infty \sin nt \frac{\sin(\chi - \psi) z_0}{\chi - \psi}.$$

Man kann z_0 als Parameter für die Öffnung der Kondensorlinse betrachten. Für $z_0 = d$ ist diese Öffnung gleich derjenigen des Kollimators.

Diese Schwingung in Q gibt in R die Erregung

$$S'_R \infty \sin nt \frac{\sin(\chi - \psi) z_0}{\chi - \psi} \cdot \frac{\sin(\psi - \varphi) d}{\psi - \varphi}.$$

Also ist die Totalschwingung, durch S in R verursacht,

$$S_R \infty \sin nt \int_{-\psi_0}^{+\psi_0} d\psi \frac{\sin(\chi - \psi) z_0}{\chi - \psi} \cdot \frac{\sin(\psi - \varphi) d}{\psi - \varphi}.$$

Die Energie in R, durch S verursacht, ist also

$$E_R \infty \left[\int_{-\psi_0}^{+\psi_0} d\psi \frac{\sin(\chi - \psi) z_0}{\chi - \psi} \cdot \frac{\sin(\psi - \varphi) d}{\psi - \varphi} \right]^2$$

und die Intensitätsverteilung, durch die ganze Lichtquelle verursacht,

$$J_{\varphi d} \infty \int_{-\infty}^{+\infty} d\chi \left[\int_{-\psi_0}^{+\psi_0} d\psi \frac{\sin(\chi - \psi) z_0}{\chi - \psi} \cdot \frac{\sin(\psi - \varphi) d}{\psi - \varphi} \right]^2. \tag{4}$$

Es ist erlaubt, die Integration über die Lichtquelle von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken, weil das Bild der Lichtquelle immer viel breiter ist als die in der Spektroskopie verwendeten Spalte und für größere Werte von χ der Integrand doch gleich Null wird.

Die Formel (4) geht für $z_0 = \infty$ in die Formel (1) des ersten und für $z_0 = 0$ in die Formel (2) des zweiten Grenzfalles über.

Für den Fall $z_0 = d$ haben wir das Integral graphisch durchgerechnet. Die Resultate ergeben die Fig. 12 und 13. Die Zentrumsintensität I_c der

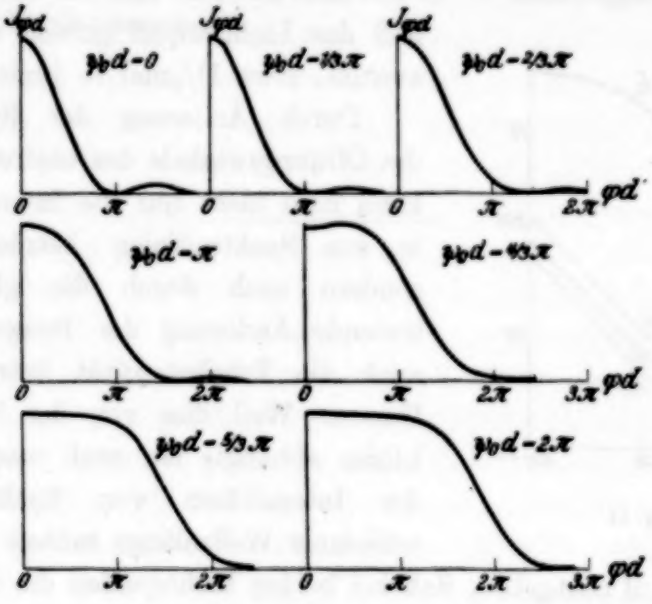


Fig. 12.

Spektrallinie nimmt bis zur Spaltbreite $\psi_0 d = {}^2/_3\,\pi$ stark, für breitere Spalte jedoch nur noch langsam zu; die Halbwertsbreite H liegt wieder nahezu mitten zwischen den Werten $H_{n\,c}$ und H_c der beiden Grenzfälle. Der Wert des „Grenzspalts" beträgt hier ungefähr $\psi_0 d = {}^2/_3\,\pi$. Durch die Tatsache, daß in Wirklichkeit die Abbildung mit der Kondensorlinse nie vollkommen scharf ist, wird jedoch dieser Wert etwas erhöht

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die Intensitätsverteilung in den Spektrallinien nicht nur von der Beugung im Spektralapparat und von der Spaltbreite abhängt, sondern auch von der Weise der Beleuchtung des Spaltes. Es ist nicht möglich, für die Spaltbreite zu korrigieren, ohne die Beleuchtungsweise des Spaltes in Betracht zu ziehen. Die Intensitätsverteilung hängt weiter sehr stark von dem Öffnungswinkel des in

den Kollimator tretenden Lichtbündels ab: je enger diese Bündel, desto schmaler die Linie.

Im allgemeinen kann man sagen, daß ein größerer Öffnungswinkel als etwa $^3/_4$ der Öffnung des Kollimators die Zentrumsintensität der Spektrallinie nur wenig steigert, wohl aber die Linie bedeutend verbreitert. Mit jedem Öffnungswinkel korrespondiert eine bestimmte Grenzspaltbreite, welche man nie überschreiten soll. Für sehr große Öffnungswinkel ist dieser Grenzspalt definiert als die Spaltbreite, welche in Wellenlängen gemessen gleich dem umgekehrten Öffnungswinkel des Kollimators ist; für sehr kleine Öffnungswinkel ist er zweimal so breit und für den üblichen Fall, daß das Lichtbündel gerade den Kollimator ausfüllt, etwa $1^1/_2$mal so breit.

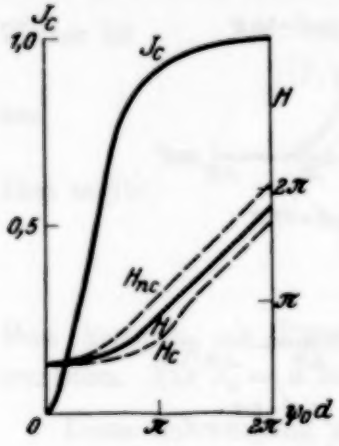


Fig. 13.

Durch Änderung der Spaltbreite und des Öffnungswinkels des eintretenden Bündels kann man nicht nur die Intensitätsverteilung in den Spektrallinien beträchtlich ändern, sondern auch durch die gleichzeitig auftretende Änderung der Beugungsverhältnisse auch die Totalintensität beträchtlich beeinflussen. Weil dies von der Wellenlänge der Linien abhängig ist, muß man bei Vergleich der Intensitäten von Spektrallinien verschiedener Wellenlänge mittels der Vergleichslampe darauf achtgeben, daß bei beiden Lichtquellen die Spaltbreite und die Art der Beleuchtung identisch sind.

Schließlich kann man sich noch die Frage stellen, ob es durch geeignete Wahl der Beleuchtung nicht möglich ist, die Linien schmaler statt breiter als im Grenzfall des unendlich schmalen Spaltes zu bekommen. Denken wir uns z. B. in der Spaltebene die Schwingung $F(\psi) \sin nt$, so ist die Amplitudenverteilung in der Fokalebene:

$$A(\psi_0 \cdot \varphi) = \int_{-\psi_0}^{+\psi_0} F(\psi) \frac{\sin(\psi - \varphi) d}{\psi - \varphi} d\psi.$$

Umgekehrt, um eine Spektrallinie mit vorher gewählter Intensitätsverteilung $J(\psi_0 \varphi)$ zu bekommen, muß man also den Spalt mit einer Amplitudenverteilung $F(\psi)$ beleuchten, welche aus der Integralgleichung

$$\sqrt{J(\psi_0 \varphi)} = \int_{-\psi_0}^{+\psi_0} F(\psi) \frac{\sin(\psi - \varphi) d}{\psi - \varphi} d\psi$$

zu berechnen ist. Theoretisch ist es also möglich, durch geeignete Wahl der Spaltbeleuchtung das Auflösungsvermögen jedes Spektralapparats zu steigern. [Wenn die zur Steigerung notwendige Verteilung $F(\psi)$ für gewisse Werte von ψ negativ herauskommt, bedeutet dies eine einfache Umkehrung der Schwingungsphase.]

Diese Betrachtungen gelten nur für vollkommen monochromatische Spektrallinien. Hat die Linie eine endliche Breite, so sollen die erhaltenen Intensitätsverteilungen noch nach der Wellenlänge integriert werden. Dies hat um so mehr Einfluß auf die gefundenen Resultate, je größer die Dispersion des Spektralapparats ist.

Die Weltfunktion in dem vereinigten Wirkungsintegral der Gravitation, Elektrizität und Materie. I.

Von **Ernst Reichenbächer** in Königsberg.

(Eingegangen am 13. September 1930.)

Es wird ein Weg gezeigt, wie man von der Wellengleichung ausgehend zu einem Ansatz für die Weltfunktion und infolgedessen zu den Feldgleichungen der Gravitation und der Elektrizität gelangen kann.

Bisher ist die reibungslose Einfügung des Elektromagnetismus in das physikalische Weltbild nicht gelungen, weil einerseits die weltgeometrische Deutung der elektromagnetischen Potentiale nicht eindeutig möglich war und weil es andererseits an einem sich aus einfachen Prinzipien zwangsläufig ergebenden Ansatz für die Weltfunktion in dem Wirkungsintegral mangelte, durch dessen Variation man die Feldgleichungen erhält. Dies Versagen ist dem Umstand zuzuschreiben, daß das bisherige, nur die Gravitation und die Elektrizität umfassende physikalische Weltbild nicht vollständig war. Durch die Schrödingersche Wellenmechanik ist es klargestellt, daß als dritter Grundpfeiler für den Aufbau der physikalischen Welt die Materie in Gestalt der Wellenfunktion gleichberechtigt und nicht auf die beiden ersten begründet hinzutritt. Es kann daher nach dem jetzigen Stande nur von einer die Materie einschließenden Weltfunktion erhofft werden, daß sie zu endgültigen Feldgleichungen führt. Hierin liegt nur scheinbar eine Erschwerung der Aufgabe, weil wir in der glücklichen Lage sind, die Feldgleichung der Materie in der Schrödingerschen Wellengleichung in einer Form zu besitzen, die geeignet ist, von ihr aus rückwärtsschreitend das Wirkungsintegral zu konstruieren, durch dessen Variation sie erhalten werden kann, und dann wieder vorwärtsgehend durch Variation nach den Potentialen der Gravitation und der Elektrizität deren Feldgleichungen zu bekommen.

Natürlich muß zu diesem Zweck die Wellengleichung in allgemein kovarianter Gestalt gegeben sein. Dabei hat man aber zugleich den Vorteil, neben den Schwerepotentialen die der Elektrizität in ganz ungezwungener Weise zu erhalten, worauf schon im Jahre 1927 Struik und Wiener hingewiesen haben*. Wie nämlich die Koeffizienten der Glieder zweiter Ordnung sofort die Gravitationspotentiale $g^{\mu\nu}$ sind, so erhält man aus

---

* D. J. Struik u. N. Wiener, A relativistic theory of quanta, Journ. Math. Phys. **7**, 1, 1927.

denen der ersten Ordnung nach Abspaltung der zu dem kovarianten Operator Div Grad gehörigen Bestandteile die elektrischen Potentiale, wobei man nur noch eine multiplikative Konstante sich zunächst noch offen hält, um über das Einheitsmaß passend verfügen zu können. So erhält man den zehn Gliedern zweiter Ordnung entsprechend, die in einer Differentialgleichung von dieser Ordnung und mit vier unabhängigen Veränderlichen, den vier Weltkoordinaten, möglich sind, zehn Gravitationspotentiale $g^{\mu\nu}$, und den vier Gliedern erster Ordnung entsprechend vier elektromagnetische, die $\frac{1}{2} f^{\varkappa}$ genannt werden können eben mit Rücksicht auf jene multiplikative Konstante, die sie von den üblichen $\varphi^{\varkappa}$ noch unterscheidet. Somit erhält man also zwangsläufig einen willkürlichen Tensor zweiten und einen ebensolchen ersten Ranges, wenn man von einer Differentialgleichung zweiter Ordnung ausgeht. Dagegen bewährt sich die Vermutung nicht, daß auch der in dem Gliede nullter Ordnung der Differentialgleichung auftretende Skalar unserem Belieben anheim gestellt wäre. Inzwischen hat sich der Diracsche Gedanke, die Wellengleichung zweiter Ordnung aus einer Kette von Gleichungen erster Ordnung aufzubauen, durchgesetzt, und dieser führt, wie ich das in meinen Arbeiten* über eine wellenmechanische Zweikomponententheorie gezeigt habe, bei geforderter allgemeiner Kovarianz zu einem zwar mehrwertigen, aber willkürfreien Ansatz für diesen Skalar (und daneben zu einer Aufspaltung schon der Glieder erster Ordnung). Die Tatsache der willkürlichen Verfügbarkeit jener beiden Tensoren bleibt aber auch in dieser ins Allgemeinkovariante übersetzten Diracscher Theorie erhalten.

Nun ist es leicht (und auch schon bekannt**), das Variationsprinzip anzugeben, aus dem man die Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} &\text{Div Grad}\,\psi + \frac{1}{2} f^{\varkappa} \frac{\partial \psi}{\partial x^{\varkappa}} + A\,\psi = 0 \\ \text{mit}\quad &\text{Div Grad} = g^{-1/2} \frac{\partial}{\partial x^{\mu}} g^{1/2} g^{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x^{\nu}} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

* E. Reichenbächer, Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie, ZS. f. Phys. **58**, 402, 1929; **61**, 490, 1930.

** Vgl. z. B. W. Gordon, Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926; F. Möglich, Zur Quantentheorie des rotierenden Elektrons, ZS. f. Phys. **48**, 852, 1928. Diese Autoren haben auch schon erkannt und betont, daß man aus der gleichen Lagrangefunktion durch Variation nach den elektrischen Potentialen auch die Maxwellschen Gleichungen erhalten kann; nur die Beschränkung auf die spezielle Relativitätstheorie hat die Erkenntnis der weittragenden Bedeutung dieses Prinzips verhindert.

erhält. Offenbar ergibt sich nämlich diese Gleichung durch Variation des Integrals

$$\int\int\int\int w\sqrt{g}\,dx^1\,dx^2\,dx^3\,dx^4 \quad \text{mit} \quad w = -g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\psi}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x^\lambda} + \frac{1}{4}f^\varkappa\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x^\varkappa} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x^\varkappa}\right) + \left(A - \frac{1}{4}\operatorname{Div} f\right)\psi\bar{\psi}. \tag{2}$$

Hierin bedeutet $\bar{\psi}$ die zu ψ konjugierte Komplexe, und bei der Variation sind die beiden Konjugierten als unabhängig voneinander anzusehen, was sich insofern rechtfertigen läßt, als ihre reellen und imaginären Bestandteile voneinander nicht abhängen.

Will man nun aber auch die Variation auf die Gravitationspotentiale $g^{\mu\nu}$ erstrecken, so ist die Funktion w dazu insofern nicht geeignet, als ihr im Weylschen Sinne genommenes Eichgewicht nicht stimmt; denn es beträgt nur -1 und nicht -2, wie es sein muß, um das Wirkungsintegral eichinvariant zu machen. Dieser Mangel wird dadurch behoben, daß man w mit einer entsprechend gebauten zweiten Funktion w_- multipliziert, in der nur sämtliche Größen bis auf die Koordinaten $x^\varkappa$ und die Gravitationspotentiale $g^{\mu\nu}$ andere Werte haben, die durch Indizes $+$ und $-$ unterschieden werden können. Die gesamte Weltfunktion w erweist sich danach als ein Produkt $w_+ \cdot w_-$ mit

$$w_\pm = -g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\psi_\pm}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial\bar{\psi}_\pm}{\partial x^\lambda} + \frac{1}{4}f^\varkappa_\pm\left(\bar{\psi}_\pm\frac{\partial\psi_\pm}{\partial x^\varkappa} - \psi_\pm\frac{\partial\bar{\psi}_\pm}{\partial x^\varkappa}\right) + \left(A_\pm - \frac{1}{4}\operatorname{Div} f_\pm\right)\psi_\pm\bar{\psi}_\pm, \tag{3}$$

und die Variation nach den Independenten $\bar{\psi}_+$ und $\bar{\psi}_-$, die wieder als von einander und von ihren Konjugierten unabhängig betrachtet werden können, ergibt die „Feldgleichungen der Materie", d. h. die Wellengleichungen

$$w_\mp\sqrt{g}\left\{\operatorname{Div}\operatorname{Grad}\psi_\pm + \frac{\partial\psi_\pm}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{1}{2}f^\varkappa_\pm + g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\lg w_\mp}{\partial x^\lambda}\right) + \psi_\pm\left(A_\pm + \frac{1}{4}f^\varkappa_\pm\frac{\partial\lg w_\mp}{\partial x^\varkappa}\right)\right\} = 0 \tag{4}$$

und ihre Konjugierten.

Man sieht, daß die Anzahl dieser Gleichungen, wenn man je zwei konjugierte, die ja nichts wesentlich Verschiedenes aussagen, einfach zählt, notwendigerweise zwei ist, wenn man sich nicht mit der Ausdehnungszahl 4 des Raumzeitkontinuums in Widerspruch setzen will. Es besteht eben eine tief begründete Verbundenheit zwischen diesen beiden Anzahlen,

und aus diesem Grunde ist es nicht möglich, die vier Komponenten der Diracschen Wellenfunktion in der Raumzeitmannigfaltigkeit zu deuten.

Um weiterzukommen, hat man nun in den eben hergeleiteten Wellengleichungen die beiden Vierervektoren $f_{\pm}^{\varkappa}$ und die beiden Skalare $A_{\pm}$ durch diejenigen Werte zu ersetzen, die sie in einer vollständig durchgeführten Theorie annehmen, die allgemeine Kovarianz voraussetzt. Mir ist nun keine andere Fassung solcher Gleichungen bekannt geworden als die, die ich in der zweiten meiner oben genannten Arbeiten gefunden habe, wo sie auf S. 506 unter Nr. 49 stehen. Ich glaube auch, daß es die einzig möglichen sind, wenn man nicht aus der uns durch die Anschauung gegebenen Raumzeitwelt herausgehen will.

Danach wäre also $f_{\pm}^{\varkappa}$ durch $f^{\varkappa} \pm q^{\varkappa}$ und $A_{\pm}$ durch

$$A_{\pm} = \tfrac{1}{4}\,\mathrm{Div}\,(f \pm q)_{\mathrm{IV}} + \tfrac{1}{16}(f \pm q)^2_{\mathrm{IV}} - \tfrac{1}{6}R \mp \sqrt{-\tfrac{1}{32}(f^2 + ff^*)_{\mathrm{VI}}} - \tfrac{1}{8}[(TE) + (TE)^*](f^2 + ff^*)^{-1}_{\mathrm{VI}} \qquad (5)$$

zu ersetzen. Hierdurch aber ergibt sich die Notwendigkeit, diesen Ersatz auch in der Weltfunktion $w = w_+ \cdot w_-$ vorzunehmen. Damit nimmt nun aber das Wirkungsintegral folgende endgültige Gestalt an:

$$\begin{aligned}
&\int\int\int\int dx^1\,dx^2\,dx^3\,dx^4\,\sqrt{g}\,\Big\{-g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\psi_+}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial\bar{\psi}_+}{\partial x^{\lambda}} + \frac{1}{4}(f^{\varkappa}+q^{\varkappa})\Big(\bar{\psi}_+\frac{\partial\psi_+}{\partial x^{\varkappa}} - \psi_+\frac{\partial\bar{\psi}_+}{\partial x^{\varkappa}}\Big)\\
&\quad + \psi_+\bar{\psi}_+\Big[\frac{1}{16}(f+q)^2_{\mathrm{IV}} - \frac{1}{6}R \mp \sqrt{-\frac{1}{32}(f^2+ff^*)_{\mathrm{VI}}}\\
&\quad - \frac{1}{8}[(TE)+(TE)^*](f^2+ff^*)^{-1}_{\mathrm{VI}}\Big]\Big\}\cdot\Big\{-g^{\mu\nu}\frac{\partial\psi_-}{\partial x^{\mu}}\frac{\partial\bar{\psi}_-}{\partial x^{\nu}}\\
&\quad + \frac{1}{4}(f^{\mu}-q^{\mu})\Big(\bar{\psi}_-\frac{\partial\psi_-}{\partial x^{\mu}} - \psi_-\frac{\partial\bar{\psi}_-}{\partial x^{\mu}}\Big)\\
&\quad + \psi_-\bar{\psi}_-\Big[\frac{1}{16}(f-q)^2_{\mathrm{IV}} - \frac{1}{6}R \pm \sqrt{-\frac{1}{32}(f^2+ff^*)_{\mathrm{VI}}}\\
&\quad - \frac{1}{8}[(TE)+(TE)^*](f^2+ff^*)^{-1}_{\mathrm{VI}}\Big]\Big\}\cdot \qquad (6)
\end{aligned}$$

Es ist zu hoffen, daß hiermit nun endlich das richtige Wirkungsprinzip gefunden ist, das das physikalische Geschehen in unserer Raumzeitwelt beherrscht. Diese Hoffnung gründet sich darauf, daß die in dem Integral auftretenden Invarianten sich zwangsläufig aus der für allgemeine Koordinatenkovarianz umgebildeten Diracschen Theorie ergeben. Wenn sie trügen sollte, könnte das wohl nur darin seinen Grund haben, daß die vierdimensionale Raumzeitwelt nicht imstande ist, das Weltgeschehen zu umfassen. Nun besteht ja augenblicklich eine starke Neigung, über diese

Raumzeitwelt hinauszugehen und weitere durchaus unanschauliche Koordinaten wie die des Elektronenspins anzunehmen; aber der Zwang zu dieser Annahme gründet sich im wesentlichen darauf, daß man die Basis seiner Theorien nicht umfassend genug gewählt hat, indem man sich auf den für diesen Zweck unzureichenden Boden der speziellen Relativitätstheorie gestellt und trotzdem den Massenbegriff mit hineingenommen hat, der erst in der allgemeinen seine zulängliche Deutung finden kann. Da ist es kein Wunder, daß eine solche zu eng begrenzte Raumzeitwelt nicht ausreichte; aber statt zu weiteren unanschaulichen Dimensionen überzugehen, sollte man versuchen, ob man nicht mit einer vierdimensionalen Welt auskommt, in der allgemeine Kovarianz herrscht. Dieser Versuch scheint mir in meinen genannten und der vorliegenden Arbeit gelungen zu sein. Natürlich ist mit diesen Arbeiten nicht alles geschafft; es bleibt noch übrig, die Variationen nach den elektrischen und den Gravitationspotentialen wirklich durchzuführen, was wegen der unbequemen q-Größen noch rechnerische Schwierigkeiten macht, die aber nicht unüberwindlich sind; sie beruhen darauf, daß diese Größen nicht willkürlich gegeben sind, sondern mittels der Differentialgleichungen (41) bis (45) auf S. 501 meiner zweiten Arbeit mit den elektrischen und Gravitationsgrößen zusammenhängen. Aber schon jetzt ist zu sehen, daß die zu gewinnenden Feldgleichungen den Anschluß an die bisher angesetzten finden müssen; denn die Weltfunktion, wie sie oben angesetzt ist, geht für den Fall, daß die q verschwinden und daß die ψ konstant sind, in die von Weyl 1919 vorgeschlagene Gestalt über, wo man von Materiewellen ψ und Eigenpotentialen q noch nichts wußte.

Es wird nicht unbemerkt geblieben sein, daß der Ausdruck für die Weltfunktion im Wirkungsintegral insofern nicht ganz korrekt ist, als darin die die Ableitungen von $\lg w_{\pm}$ enthaltenden Glieder fehlen. Vollständig würde der Ausdruck für die beiden Faktoren w_+ und w_- der Weltfunktion lauten:

$$
\begin{aligned}
w_{\pm} = & -g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\psi_{\pm}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial\overline{\psi}_{\pm}}{\partial x^{\lambda}}+\frac{1}{4}\Big(f^{\varkappa}\pm q^{\varkappa}-2\,g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\lg w_{\mp}}{\partial x^{\lambda}}\Big)\Big(\overline{\psi}_{\pm}\frac{\partial\psi_{\pm}}{\partial x^{\varkappa}}-\psi_{\pm}\frac{\partial\overline{\psi}_{\pm}}{\partial x^{\varkappa}}\Big)\\
& +\psi_{\pm}\overline{\psi}_{\mp}\Big\{\frac{1}{2}\operatorname{Div}\operatorname{Grad}\lg w_{\mp}+\frac{1}{4}\,g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial\lg w_{\mp}}{\partial x^{\varkappa}}\frac{\partial\lg w_{\mp}}{\partial x^{\lambda}}\\
& +\frac{1}{16}(f\pm q-2\operatorname{Grad}\lg w_{\mp})^{2}_{\mathrm{IV}}-\frac{1}{6}R\mp\sqrt{-\frac{1}{32}(f^{2}+ff^{*})_{\mathrm{VI}}}\\
& -\frac{1}{8}[(TE)+(TE)^{*}](f^{2}+ff^{*})^{-1}_{\mathrm{VI}}\Big\}\,. \qquad (7)
\end{aligned}
$$

Man erhält daraus den oben benutzten Ansatz, wenn man beide w konstant annimmt, was durch zwei Eichvorschriften erreicht werden kann. Es stehen uns jetzt ja zwei Eichskalare zur Verfügung, die ich in meiner kleinen ergänzenden Mitteilung* α und β genannt habe. Durch diese Vorwegnahme der Eichung geht allerdings die Eichinvarianz der Feldgleichungen in die Brüche; aber das ist in dem Weylschen Beispiel von 1919 auch der Fall** und tut doch der physikalischen Anwendbarkeit keinen Abbruch. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß die Variation auch bei Hinzunahme dieser Glieder durchführbar ist, obwohl dann die w nur durch Differentialgleichungen definiert wären; in einer früheren Arbeit*** habe ich das Variationsverfahren für diesen Fall gezeigt. Man erhält dann mathematisch sehr schöne Gleichungen mit voller Eichkovarianz; aber praktisch ist damit wenig erreicht, da die weitere Durchrechnung und damit die physikalische Deutung nur in den einfachsten Fällen möglich ist, die dann auf dasselbe hinauslaufen, was man durch die schon vor der Variation angewendete Eichung $w_{\pm} = \text{constans}$ erreicht. Die geringe Einbuße an mathematischer Eleganz wird aber dadurch voll aufgehoben, daß man nun von einer willkürlichen Ergänzungsfunktion unabhängig wird, die man als Faktor zu $w_{\pm}$ hinzuzufügen hätte, statt das Produkt $w_+ \cdot w_-$ zu bilden. Offenbar führt nämlich der Ansatz für w auch zum Ziele:

$$w = w_+ \cdot B_+ + w_- \cdot B_-,$$

worin $w_{\pm}$ die alte Bedeutung haben, $B_{\pm}$ aber irgendwelche Funktionen vom Eichgewichte -1 der Gravitations- und elektrischen Potentiale sind; denn durch die Variation nach $\bar{\psi}_{\pm}$ würde man die Wellengleichung erhalten:

$$B_{\pm}\sqrt{g}\Big[\text{Div Grad}\,\psi_{\pm} + \frac{\partial \psi_{\pm}}{\partial x^{\varkappa}}\left(\frac{1}{2} f^{\varkappa}_{\pm} + g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \lg B_{\pm}}{\partial x^{\lambda}}\right) + \psi_{\pm}\left(A_{\pm} + \frac{1}{4} f^{\varkappa}_{\pm}\frac{\partial \lg B_{\pm}}{\partial x^{\varkappa}}\right)\Big] = 0 \qquad (8)$$

und entsprechend die anderen. Diese Gleichungen gehen dann aber durch die beiden Eichvorschriften $B_{\pm} = \text{constans}$ in die von uns benutzten über und ergeben dasselbe Wirkungsintegral. Diese Unabhängigkeit von

---

* E. Reichenbächer, Die Eichinvarianz in der Wellengleichung, ZS. f. Phys. **62**, 412, 1930.

** H. Weyl, Eine neue Erweiterung der Relativitätstheorie, Ann. d. Phys. **59**, 101, 1919.

*** E. Reichenbächer, Eichinvariante Gravitationsgleichungen, ZS. f. Phys. **45**, 663, 1927.

der Wahl der in die Weltfunktion eingehenden Invarianten ist aber auf jeden Fall mehr wert als die Eichinvarianz, die ja am Schluß doch geopfert wird; denn sie sichert die Eindeutigkeit des Ansatzes für das Wirkungsintegral und vermindert auch die rechnerischen Schwierigkeiten in erheblichem Maße.

Somit ändert der soeben erörterte Einwand nichts an der Tatsache, daß das in dieser Arbeit angegebene Wirkungsintegral nach unserer jetzigen Kenntnis den begründetsten Anspruch auf universale Gültigkeit machen kann.

Die thermodynamische Wirkung und Gegenwirkung.

Von **Witold Jazyna (Jacyno)** in Leningrad.

(Eingegangen am 17. September 1930.)

Es wird aus der Forderung der Unabhängigkeit der Energiegleichung von der „thermodynamischen Koordination" (Wahl der Arbeitskörper und der Wärmequelle) die Gleichheit zwischen den thermischen Reibungswärmen von Wärmequelle und Arbeitskörper erhalten, d. h. das Gesetz der thermodynamischen Wirkung und Gegenwirkung aufgestellt.

Beim nichtumkehrbaren Prozeß haben wir die Energiegleichung

$$\Delta Q^a = \Delta Q + \Delta Q^{e'}, \tag{1}$$

wobei ΔQ^a bzw. ΔQ den äußeren bzw. den thermodynamischen Wärmeaufwand bezeichnet und $\Delta Q^{e'}$ den *thermischen* Teil der Störungsenergie (thermische Reibungsenergie) bedeutet. Diese Energie stellt die wahre Energievergeudung dar, die bei dem betrachteten Prozeß als *thermische Reibungswärme* erscheint. Bei Gasen und Flüssigkeiten sind die „Reibungskräfte" klein, daneben die Verschiebungen der Teilchen groß, dagegen bei festen Körpern ist es umgekehrt, da hier die äußerst kleinen Verschiebungen mit sehr großen Kräften verbunden sind. Also ist es sehr verständlich, daß beide Reibungsarbeiten gleich sein können. Diese Gleichheit geht auch mit Notwendigkeit aus der Forderung über die Unabhängigkeit der Energiegleichung (1) von der Wahl der Arbeitskörper oder sogenannten „thermodynamischen Koordination" hervor. Betrachten wir zwei Körper (A) und (B), deren (A) zuerst als Arbeitskörper, der zweite (B) dagegen als Wärmequelle vorausgesetzt ist. Mit Hilfe der Gleichung (1) ist der äußere Wärmeaustausch zwischen diesen beiden Körpern mit Berücksichtigung der Störungsenergie $(\Delta Q^{e'})_A$ der Arbeitskörper in der Form

$$\Delta Q^a = \Delta Q + (\Delta Q^{e'})_A \tag{a}$$

vollständig ausgedrückt. In dem Prozeß, in dem die Wärme von dem Körper (B) zu (A) übergeht, ist die Wärmemenge ΔQ^a (der äußere Wärmeaufwand) dem Körper (B) ***entzogen*** und nur die Wärmemenge ΔQ (der thermodynamische Wärmeaufwand) dem Körper (A) wirklich als „Wärme" *zugeführt*.

Der Rest

$$\Delta Q^a - \Delta Q = (\Delta Q^{e'})_A \tag{1'}$$

entsteht in (A) zuvor nicht als Wärme, weil die Bildung der Reibungswärme eine sekundäre Erscheinung darstellt. Wählen wir nun eine andere „*thermodynamische Koordination*", d. h. betrachten wir (B) als Arbeitskörper und (A) als Wärmequelle, so erscheinen die beiden Wärmeaufwände negativ. Gleichzeitig aber vertauschen die Wärmeaufwände ihre Rolle ebenfalls. Infolgedessen erhalten wir statt (1)

$$\Delta Q^a = \Delta Q + (\Delta Q^{\varrho'})_B, \tag{b}$$

wobei nun $(\Delta Q^{\varrho'})_B$ die thermische Reibungsenergie des *neuen* Arbeitskörpers B bedeutet. Wollen wir die Energiegleichung (1) unabhängig von der Wahl der Arbeitskörper betrachten, so müssen wir

$$(\Delta Q^{\varrho'})_A = (\Delta Q^{\varrho'})_B \tag{2}$$

setzen.

Die Gleichung (2) stellt einen Ausdruck der Gleichheit zwischen der thermodynamischen Wirkung und Gegenwirkung dar, wenn auch die Gleichheit nicht zwischen thermodynamischen Wirkungen selbst, sondern vielmehr zwischen Effekten bzw. Wirkungsgrößen ausgedrückt ist. Man kann diese Behauptung auch so ausdrücken, daß beide, d. h. äußere und thermodynamische Wärmeaufwände, die *korrelativ-kommutativen* Eigenschaften besitzen. Es ist hier zu betonen, daß unabhängig davon, wie dieses kommutative Korrelat nach den Vorzeichen auskommt, stets bleibt

$$\Delta Q^{\varrho'} \geqslant 0. \tag{3}$$

Der Fall $\Delta Q^{\varrho'} < 0$ ist ausgeschlossen, weil die Umkehrung des Prozesses unmöglich ist. Nur im Grenzfall bei thermischer Reversibilität ist

$$\Delta Q^{\varrho'} = 0;$$

dann aber erhält man ohne weiteres auch

$$\Delta Q^a = \Delta Q.$$

Dieses bedeutet aber durchaus nicht, daß es sich hier um einen vollständig reversiblen Prozeß handelt, weil sonst noch die mechanische Reibungswärme $\Delta Q^{\varrho''}$ gleich Null sein muß.

Somit müssen wir unter Störungsenergie („Konvektions-", „Reibungs-", „Wirbelbewegungsenergie" usw.) nur die *thermodynamischen* Teile dieser Größe verstehen. Im allgemeinen kann die Entstehung der thermodynamischen Störungsenergie mit der katalytischen Erscheinung hervortreten, damit die *gesamte* Störungsenergie auf den wirklich beobachteten Betrag ansteigt. Die Entstehung z. B. der Dampfbläschen beim Sieden einer Flüssigkeit kann insofern von der katalytischen Wirkung begleitet sein,

als sie die Gravitationsarbeit beim Emporsteigen der Bläschen ermöglicht. Die teilweise Verwandlung dieser Arbeit in die Reibungsenergie stellt bei der Bildung der thermodynamischen Störungsenergie nur eine Nebenerscheinung dar. Dies ist schon daraus ersichtlich, daß die Energiequellen in diesen Prozessen verschieden sind. Auch der Verbrennungsprozeß kann dazu ein geeignetes Beispiel liefern. Schließlich hängt die wahre Energievergeudung (Störungsenergie), die selbst die thermische Irreversibilität des Prozesses bestimmt, nicht unmittelbar von der Natur der Körper, sondern von dem thermodynamischen Korrelat und der Temperaturdifferenz ab, was auch in solcher Weise sich ausdrücken läßt, daß die thermische Reibungswärme der Arbeitskörper und der Wärmequelle bei irgendeinem Prozeß für beide Körper einander gleich sind.

Leningrad, Technologisches Institut, August 1930.

Berichtigung zu meiner Arbeit „Die Intensität und Polarisation der von zweiatomigen Molekülen gestreuten kohärenten und inkohärenten Strahlung“*.

Von **C. Manneback** in Löwen.

(Eingegangen am 20. September 1930.)

In den Formeln (42) und (42′) meiner Arbeit, welche die endgültigen Ausdrücke für das Streumoment *eines* Moleküls liefern, ist leider ein Schreibfehler unterlaufen. Die erste Formel (42) und die erste Formel (42′) sind beide noch mit dem Bruch $(2j+3)/(2j+1)$, die letzten Formeln (42) und (42′) sind beide mit dem Bruch $(2j-1)/(2j+1)$ zu multiplizieren. Die beiden mittleren Formeln (42) und (42′) und die Formeln (43) sind richtig, sowie alle folgenden Formeln, die sich auf die korrigierten Formeln stützen. Es handelt sich also um einen bloßen Schreibfehler, der keinen Einfluß auf die Ergebnisse der Arbeit, insbesondere auf das berechnete Beispiel und die physikalischen Schlüsse ausübt.

Wir wollen noch die richtigen Formeln ausführlich niederschreiben:

$$\left.\begin{aligned} \overline{|\mathfrak{M}^{\zeta}|^2}\,(j\to j+2) &= E^2\gamma^2\,\frac{2}{15}\,\frac{(j+1)\,(j+2)}{(2j+3)\,(2j+1)} \quad RR\text{- oder Stokes-Zweig,}\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \overline{|\mathfrak{M}^{\zeta}|^2}\,(j\to j-2) &= E^2\gamma^2\,\frac{2}{15}\,\frac{(j-1)\,j}{(2j-1)\,(2j+1)} \quad PP\text{- oder Antistokes-Zweig,} \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{|\mathfrak{M}^{\xi}|^2}\,(j\to j+2) = \overline{|\mathfrak{M}^{\eta}|^2}\,(j\to j+2) &= E^2\gamma^2\,\frac{1}{10}\,\frac{(j+1)\,(j+2)}{(2j+3)\,(2j+1)} \quad RR\text{- oder Stokes-Zweig,}\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \overline{|\mathfrak{M}^{\xi}|^2}\,(j\to j-2) = \overline{|\mathfrak{M}^{\eta}|^2}\,(j\to j-2) &= E^2\gamma^2\,\frac{1}{10}\,\frac{(j-1)\,j}{(2j-1)\,(2j+1)} \quad PP\text{- oder Antistokes-Zweig.} \end{aligned}\right\} \tag{42′}$$

Die Formeln in der vorläufigen Mitteilung, Nature **125**, 88, 1930, sind richtig.

S. 249, unter Formel (44), ist $\sigma = h^2/8\,\pi^2 I k T$ anstatt σ^2 zu lesen.

---

* ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930.

Zur Frage der Widerstandsänderung von reinstem Elektrolyteisen in longitudinalen Magnetfeldern.

Von **O. Stierstadt** in Göttingen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. September 1930.)

Um vergleichbare und reproduzierbare Resultate zu erhalten, ist die Untersuchung der metallischen Widerstandsänderung im Magnetfeld an sehr reinem Material notwendig. Es werden neue Messungen der Widerstandsänderung im Magnetfeld an allerreinstem Elektrolyteisen mitgeteilt. Dabei zeigt sich, daß der Ausgangszustand des Materials und seine chemische Reinheit für die Größe der Widerstandsänderung sehr wesentlich sind. Unterschiede bis zu 100% treten dabei leicht auf. Die Widerstandsänderung geht bis zum gewissen Grade parallel mit der Magnetisierung. — Bei höheren Feldern, in der Gegend der magnetischen Sättigung, zeigt es sich, daß die Kurven der relativen Widerstandsänderung sich immer mehr dem geradlinigen Verlauf nähern. Es erscheint nach den Messungen möglich, daß die *neue* Frank-Sommerfeldsche Formel für die Theorie der Widerstandsänderung im Magnetfeld — ursprünglich entwickelt für Stoffe mit der Permeabilität $\mu \approx 1$ — auch für ferromagnetische Stoffe im Gebiet der Sättigung Gültigkeit besitzt. Messungen in hohen Feldern sind geeignet, diese Frage zu klären.

In einer früheren Arbeit des Verfassers* sind Messungen über die Widerstandsänderung von Eisen und Nickel in longitudinalen Magnetfeldern mitgeteilt worden. Das Untersuchungsmaterial waren Eisen- und Nickeldrähte mit Verunreinigungen von einigen Zehntel Prozent. Wie der Verfasser inzwischen durch freundliche briefliche Mitteilung** erfahren hat, stimmen seine Ergebnisse im wesentlichen mit den von W. Gerlach, München, über den gleichen Gegenstand angestellten Messungen überein, die demnächst veröffentlicht werden sollen. Insbesondere scheint durch die Messungen von Gerlach ebenfalls bestätigt zu sein, daß die Kurve: relative Widerstandsänderung als Funktion der magnetischen Induktion, $dw/w = f(B)$, *nicht* eindeutig verläuft, sondern daß eine Schleifenbildung bei zu- und abnehmenden Feldern auftritt, wie das vom Verfasser früher gezeigt wurde***.

Die in Frage stehenden galvanomagnetischen Erscheinungen hängen nun in sehr hohem Maße von der chemischen Reinheit des untersuchten

---

* Phys. ZS. **12**, 561–574, 1930.

** Des Herrn W. Gerlach an Herrn M. Reich.

*** l. c.

Materials und von seiner Vorbehandlung ab. Es war daher wünschenswert, einige Messungen an reinstem Material anzustellen. Nur so lassen sich quantitativ vergleichbare und von anderen reproduzierbare Ergebnisse erzielen. In der vorliegenden Arbeit soll über neue Messungen der Widerstandsänderung an reinstem Elektrolyteisen in longitudinalen Magnetfeldern und über die dabei beobachteten charakteristischen Erscheinungen kurz berichtet werden.

Das untersuchte Elektrolyteisen besaß die außerordentlich große Reinheit von $99{,}998 \pm 0{,}001\,\%$ Eisen. Das direkt aus der Elektrolyse gewonnene gashaltige, besonders wasserstoffhaltige Eisen war durch mehrmaliges Umschmelzen im Hochvakuum von seinem Gasgehalt befreit worden. In Eisen absorbierte Gase, vor allem der Wasserstoff, „härten" nämlich das Eisen magnetisch sehr stark und bedingen große Hysteresevertuste. Daher ist auf weitgehende Gasfreiheit großer Wert zu legen. Die geringen Verunreinigungen von etwa $10^{-3}\,\%$ verteilen sich auf Kohlenstoff, Mangan, Schwefel und kaum nachweisbare Spuren von Silicium. Die untersuchten Eisenproben waren 70 bis 75 cm lang und 0,3 bzw. 3 mm dick.

Bezüglich der Meßapparatur muß auf die eingangs zitierte Arbeit des Verfassers verwiesen werden. Dort ist auch der Gang einer vollständigen Messung sowie die Empfindlichkeit der Meßanordnung angegeben.

Zur Untersuchung gelangten sechs verschiedene Drahtproben, die in der im folgenden angegebenen Weise getempert bzw. vorbehandelt waren:

Probe I: kalt gezogenes Ausgangsmaterial, ungeglüht, hart.

Probe II: 1 Minute bei 950° C im Hochvakuum geglüht und rasch abgekühlt (nicht abgeschreckt).

Probe III: 10 Stunden bei 950° C im Hochvakuum geglüht, in $^1/_2$ Stunde auf 300° C gekühlt, danach bis auf Zimmertemperatur rascher gekühlt.

Probe IV: 1 Stunde bei 850 bis 900° C im Hochvakuum geglüht, dann zur Beförderung der Rekristallisation um 5% gereckt und wieder 1 Stunde bei 850 bis 900° C geglüht.

(Die Proben I bis IV waren 0,3 mm starkes Elektrolyteisen.)

Probe A: Elektrolyteisen 3 mm dick; $^1/_2$ Stunde bei 890° C in Edelgasatmosphäre (Argonstrom) geglüht, in $^1/_2$ Stunde auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Probe B: Kohlenstoffarmes technisches Eisen, 3 mm dick, *sehr weich*, geglüht.

Die Proben I bis IV wurden im Vakuum durch den elektrischen Strom erhitzt. Die dickere Probe A wurde mit Hilfe eines Platinwiderstandsofens* in der Edelgasatmosphäre geglüht.

Auf die experimentelle Anordnung zum Glühen der Drähte im Vakuum sei noch kurz eingegangen. Da Drähte von etwa 1 m Länge bei mehreren Ampere geglüht und häufig ausgewechselt werden mußten, so wurde als Glührezipient für die Drähte ein 1 m langes, genügend weites Glasrohr genommen, das an beiden Enden durch Metallschliffe verschließbar war. Diese Metallschliffe dienten als Stromzuführung. Der bei vertikaler Stellung des Rohres oben befindliche Schliff war zur Durchführung des Drahtes durchbohrt und durch ein konzentrisch zur Bohrung eingeschraubtes Kupferröhrchen nach dem Innern des Glührezipienten hin verlängert worden. Dadurch wurde der Schliff vor allzu großer Erwärmung durch den glühenden Draht geschützt. Der Schliff mußte außerdem von außen wassergekühlt werden. Der untere nicht durchbohrte Schliff trug nach der Innenseite des Rezipienten hin eine *sehr weiche* Kupferspiralfeder, die als Stromzuführung diente und gleichzeitig dazu, den glühenden Draht möglichst sanft gerade zu halten, da er bei Berührung mit der Glaswand diese sprengte. Einen ähnlichen Zweck hatte ein gleichzeitig am unteren Drahtende angebrachtes zylindrisches Kupfergewichtchen von annähernd dem inneren Querschnitt des Glasrohres, das außerdem den Glühdraht im Rezipienten zentrieren und damit gleichen Abstand von den Wandungen gewährleisten sollte.

Es mag noch kurz auf eine Erscheinung beim Glühen aufmerksam gemacht werden, die wegen ihrer großen Augenfälligkeit physikalisch und metallographisch vielleicht erwähnenswert ist.

Bekanntlich geht beim Überschreiten des A_3-Punktes (bei etwa 900° C) das Eisen aus seiner kubisch raumzentrierten β-Modifikation unter einer nicht unbeträchtlichen Vergrößerung der Kantenlänge des Elementarwürfels in die kubisch flächenzentrierte γ-Modifikation über. Dabei findet eine Volumenkontraktion statt. Diese Verkürzung ist nun bei chemisch nicht ganz reinen Eisendrähten sehr wenig scharf ausgeprägt und oft ohne besondere Hilfsmittel kaum festzustellen. Bei dem von mir benutzten Material war sie aber so beträchtlich, daß der Elektrolyteisendraht beim Überschreiten des β-γ-Umwandlungspunktes sich *momentan* um annähernd

---

* Für die Überlassung des Platinwiderstandsofens möchte ich Herrn Prof. Vogel vom Metallographischen Institut, Göttingen, auch an dieser Stelle herzlichst danken, ebenso wie für manchen guten Rat, den er mir für den metallographischen Teil dieser Arbeit gab.

1% verkürzte, d. h. um etwa 1 cm. Der ganze Draht zuckte beim Überschreiten der kritischen Temperatur um den angegebenen Betrag zusammen. Kam man von höheren Temperaturen, so dehnte er sich momentan um den gleichen Betrag aus, sobald man den A_3-Bereich erreicht hatte. In der auffallenden Deutlichkeit und Größe dieser Erscheinung mag man einen Hinweis sehen auf die ganz vorzügliche Reinheit des untersuchten Materials.

Fig. 1 gibt nun die relative Widerstandsänderung dw/w der Elektrolyteisenproben I bis IV in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke H wieder;

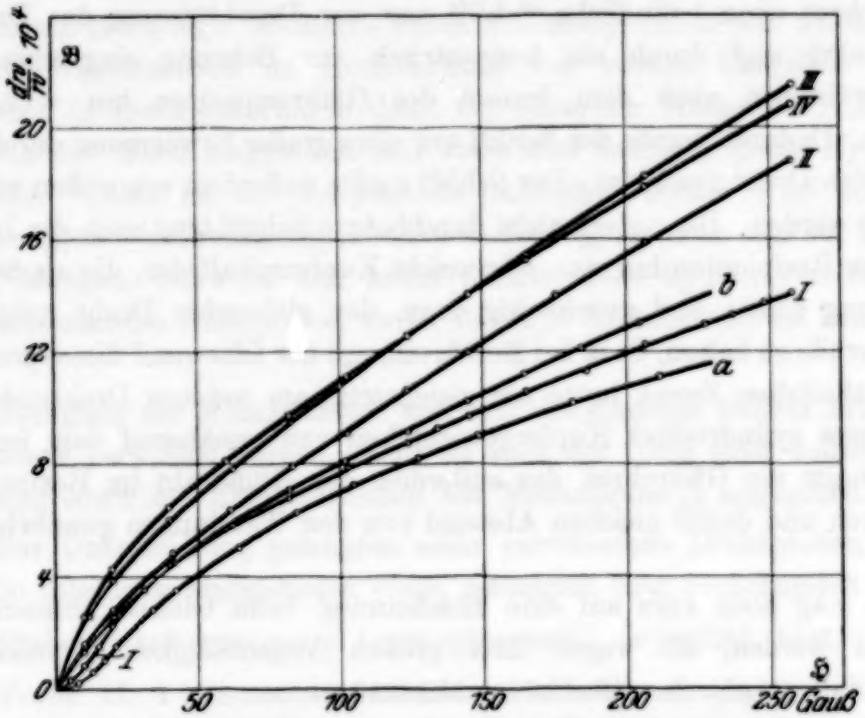


Fig. 1. Widerstandsänderung von Eisen im longitudinalen Magnetfeld.
Elektrolyteisen: I ungeglüht, II 1 min geglüht, III 10 h geglüht,
IV 1 h geglüht, 5 % gereckt, 1 h geglüht.
Kohlenstoffeisen: *a* ungeglüht, *b* geglüht.

Fig. 2 zeigt dasselbe für gewöhnliches kohlenstoffhaltiges Eisen über den ganzen Bereich der Hysteresisschleife. Im Gegensatz zu den Messungen der Fig. 2 brauchte für das Elektrolyteisen nicht über den ganzen Bereich der Hysteresisschleife gemessen werden; denn im weichen Elektrolyteisen ist die Hysteresisschleife äußerst schmal und verschwindet bei gut rekristallisierten Drähten sogar ganz*. Was aber diesbezüglich von der magnetischen Hysteresisschleife gilt, gilt in erhöhtem Maße von der Schleifenbildung bei den Kurven $dw/w = f(H)$. Hier war in den meisten Fällen eine völlige

* W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926.

Eindeutigkeit der Widerstandsänderung für zu- und abnehmende Felder vorhanden. Es wurden daher nur die jungfräulichen Magnetisierungskurven (Nullkurven) benutzt.

Man erkennt aus der Fig. 1 eine Reihe von Tatsachen:

1. Es zeigt sich, daß die Größe der relativen Widerstandsänderung durch Verunreinigungen stark herabgedrückt wird. Zum Vergleich sind in Fig. 1 die Kurven *a* und *b* für hartes und geglühtes kohlenstoffreiches Eisen mit eingezeichnet, die einer früheren Arbeit entnommen sind (die genauere chemische Analyse ist leider nicht bekannt).

2. Man sieht die sehr starke Abhängigkeit des Effektes von der thermischen Vorbehandlung der Proben. Je besser geglüht, d. h. je „magne-

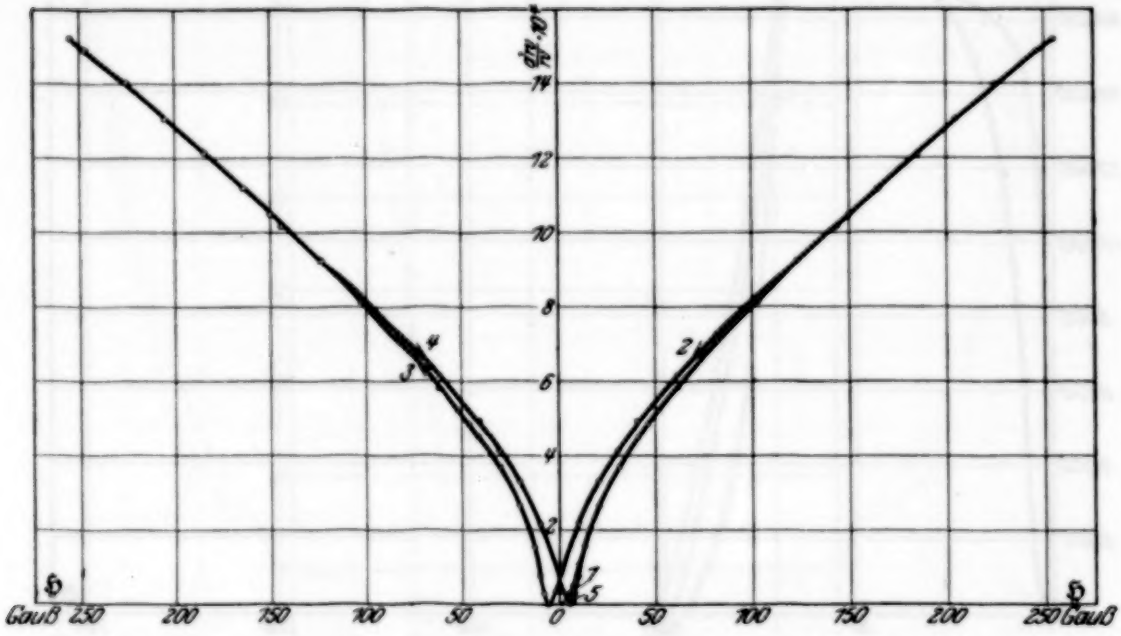


Fig. 2. Widerstandshysteresiskurve von geglühtem Kohlenstoffeisen.

tisch weicher" das Material ist, desto stärker ist auch seine Widerstandsänderung. Sie wächst bei kleinen Feldern schneller als bei großen, ähnlich wie die Magnetisierungskurve. Die Widerstandsänderung hat kurz unterhalb des Bereiches der magnetischen Sättigung die Größenordnung von einigen Zehntel Prozent.

3. Fig. 3 gibt die Magnetisierungskurven (Nullkurven) für die Proben I und IV wieder. Man sieht, daß der geringen Anfangspermeabilität der ungeglühten Probe I (Fig. 3) eine ebenfalls geringe Widerstandszunahme bei kleinen Feldern entspricht (Fig. 1). Ebenso zeigt die geglühte und gereckte Probe IV, die besser als die anderen rekristallisiert war, bei großer

Anfangspermeabilität auch in kleinen Feldern schon ein vielfach stärkeres Anwachsen des Widerstandes als die Probe I. Das stärkere Ansteigen der Probe IV als das der 10 Stunden geglühten Probe III in Fig. 1 scheint bedingt zu sein durch die bessere Ausbildung der magnetischen Elementarkörper*. Diese Probe war zwischen zwei Glühprozessen um einige Prozent gereckt worden, um die Rekristallisation zu befördern.

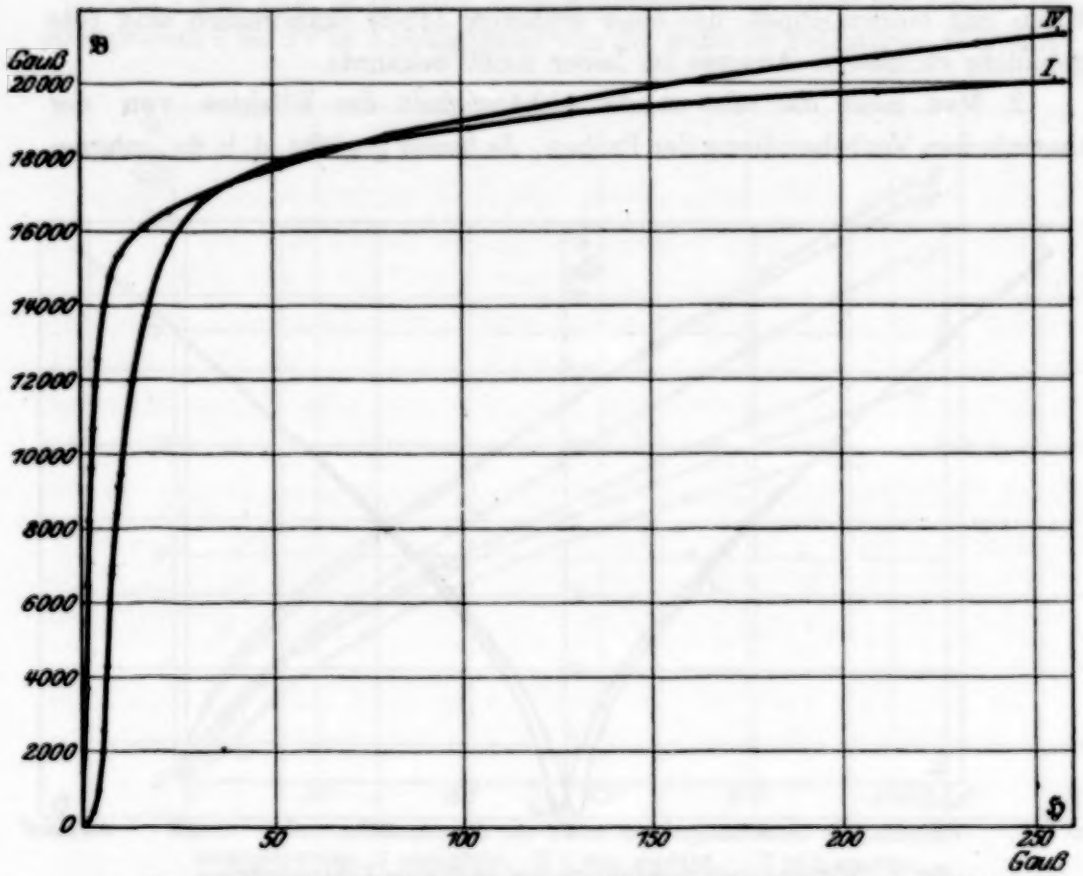


Fig. 3. Magnetisierungskurve von Elektrolyteisen: I ungeglüht, IV geglüht.

4. Bei größeren Feldern — die Feldstärken der magnetischen Sättigung wurden dabei noch nicht ganz erreicht — wird die Abhängigkeit der Widerstandsänderung vom äußeren Felde scheinbar merklich konstant (vgl. die Arbeiten von Kapitza und von Meissner und Scheffers). Wir kommen auf diese Erscheinungen später noch einmal zurück.

Trotz dieser weitgehenden Analogien zur Magnetisierungskurve kann aber die Magnetisierung entweder nur mit einem Teilbetrag oder aber nicht als einziger Faktor die widerstandsbestimmende Größe sein, so daß eventuell

* Vgl. W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926.

dem äußeren Felde noch eine wesentliche Bedeutung zukommt. Das sieht man z. B. sehr deutlich, wenn man die relativen Widerstandsänderungen der Kurven I bis IV mit Hilfe der jeweiligen Magnetisierungskurve in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion B darstellt, wie in den Fig. 4 und 5.

Hier nimmt die Widerstandsänderung mit wachsender Magnetisierung nur ganz langsam zu. In Bereichen von 50% der Sättigungsmagnetisierung

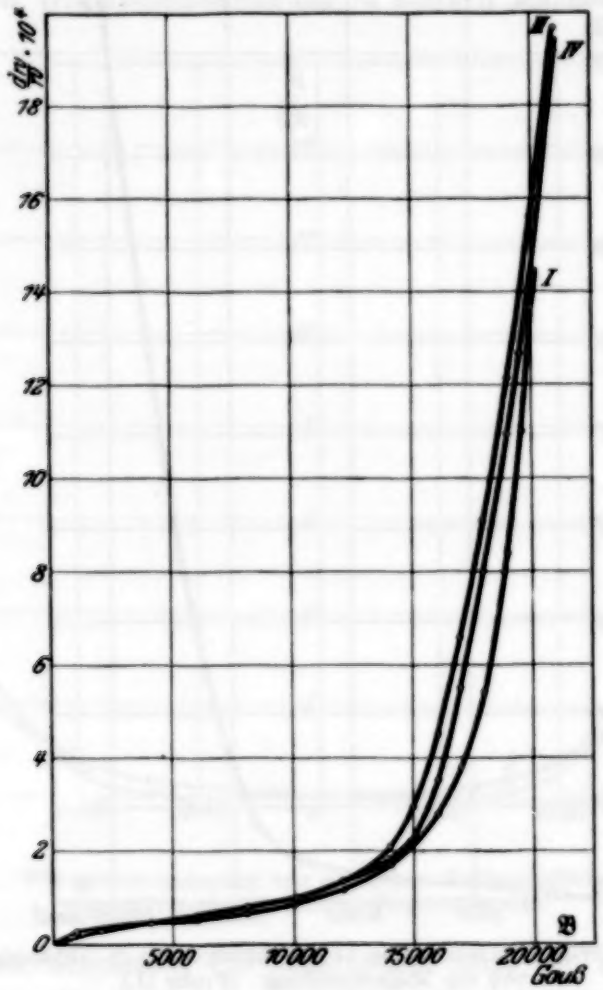


Fig. 4.
Widerstandsänderung von Elektrolyteisen in Abhängigkeit von der Magnetisierung.
(Proben I, III und IV.)

hat die Widerstandsänderung erst einige Prozente ihres vollen Betrages erreicht. Im weiteren Verlauf, und zwar dann, wenn der Prozeß der Magnetisierung schon im wesentlichen abgeschlossen ist, biegt die Kurve dann aber um und steigt plötzlich sehr schroff an. Auffallend ist an diesen Kurven die große Ähnlichkeit mit der Magnetisierungskurve, die sich ergibt, wenn

man die dw/w-Achse mit der B-Achse vertauscht. Es fällt aber das Knie der Magnetisierungskurven nicht genau mit dem Knie der Widerstandsänderungskurven zusammen, sondern liegt durchweg *höher* als dieses.

Im Gegensatz zum Elektrolyteisen zeigt das technische Eisen der Fig. 2 auch bei der Darstellung in Abhängigkeit von der Magnetisierung noch eine Schleifenbildung (Fig. 6).

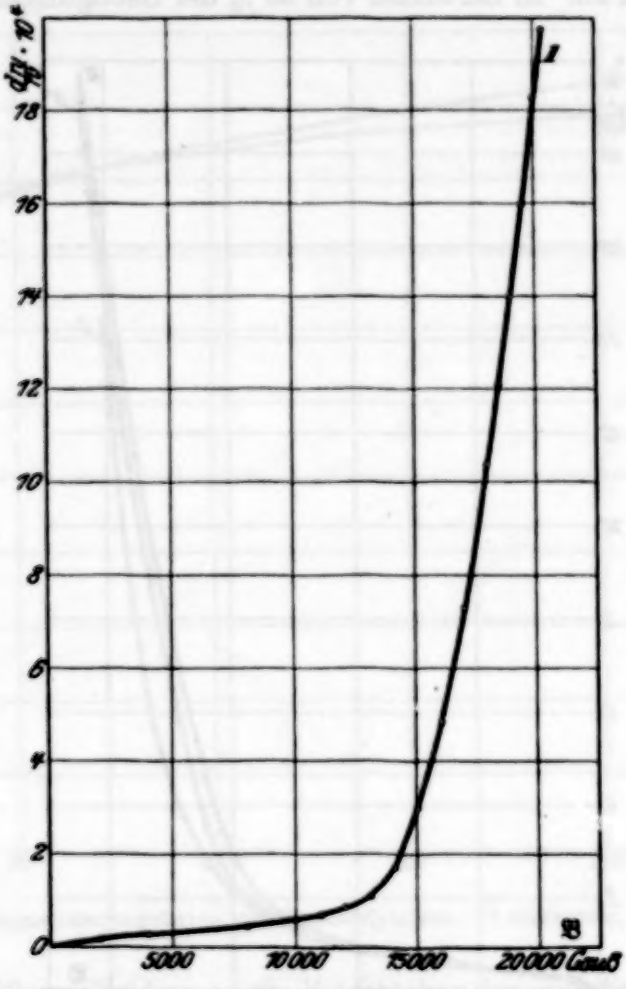


Fig. 5. Widerstandsänderung von Elektrolyteisen in Abhängigkeit von der Magnetisierung. (Probe II.)

Aus den Kurven Fig. 4 und 5 und ebenso aus Fig. 7 für die Proben A und B läßt sich nun noch eine Erscheinung ablesen, welche für die Theorie der Widerstandsänderung im Magnetfeld von Interesse ist. Während nämlich im Bereich des ersten starken Anstieges des Widerstandes die Widerstandsänderung etwa mit der dritten bis fünften Potenz von B geht*,

* l. c. S. 1. Im Gegensatz zu nicht-ferromagnetischen Stoffen, die mit B^2 gehen, spielt hier die Magnetisierungskurve noch mit herein.

scheint mit Annäherung an die magnetische Sättigung mehr und mehr das lineare Gesetz Gültigkeit zu bekommen. Ob man dabei ähnliche Verhältnisse antreffen wird, wie Kapitza sie bei einer ganzen Reihe nichtferromagnetischer Stoffe gefunden hat, wird sich erst durch Messungen in sehr hohen Feldern entscheiden lassen. Schon jetzt läßt sich aber zu der Frage vorläufig folgendes sagen:

N. H. Frank* hat vor kurzem in einer theoretischen Erörterung der metallischen Widerstandsänderung in starken Magnetfeldern eine all-

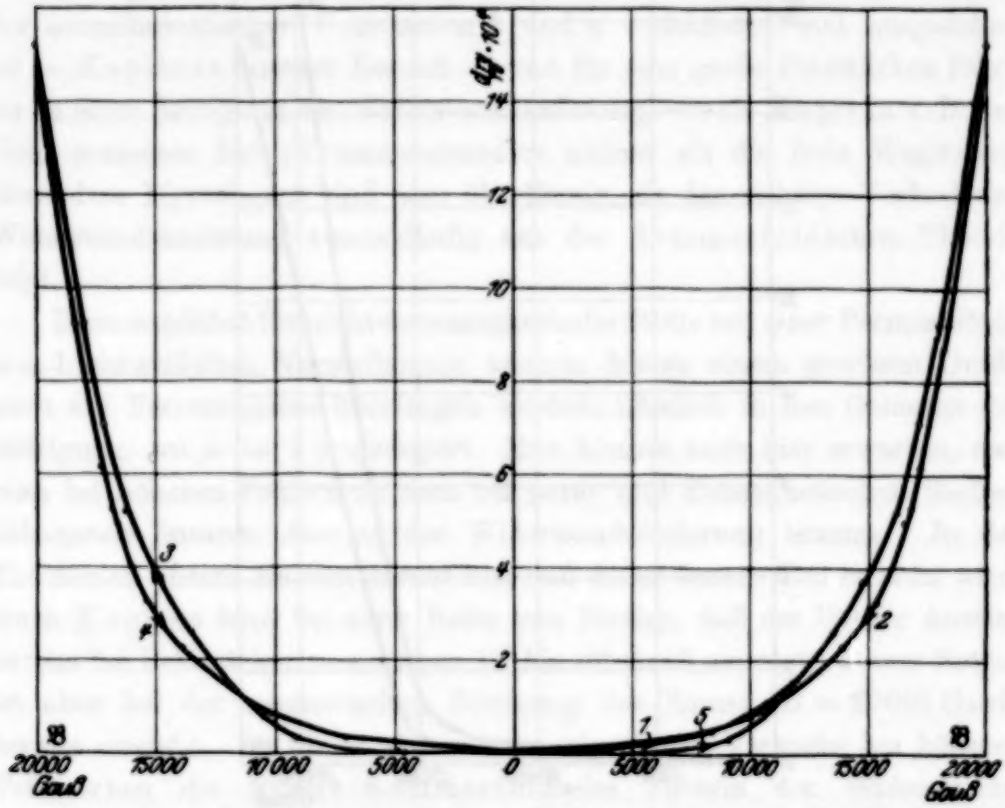


Fig. 6. Widerstandsänderung von geglühtem Kohlenstoffeisen (Fig. 2) in Abhängigkeit von der Magnetisierung.

gemeine Formel abgeleitet, die zum ersten Male die beobachteten Erscheinungen für *alle* Feldstärken geschlossen wiedergibt. Die bisherige Sommerfeldsche Formel

$$dw/w = bH^2 \qquad (1)$$

war nur für schwache Felder gültig, bei denen das Magnetfeld als kleine Störung betrachtet werden kann. Für die von Kapitza gefundene lineare Abhängigkeit bei großen Feldstärken fehlte aber bisher eine theoretische

* ZS. f. Phys. **64**, 650, 1930.

Deutung. Kapitza schlug nun vor, daß das wahre Gesetz ein lineares sei und daß der quadratische Verlauf bei kleinen Feldern auf innere magnetische Störungen zurückzuführen sei. Auf diese Hypothese baute Kapitza seine Annahmen bezüglich der Supraleitung auf. Dagegen erhoben schon Meissner und Scheffers* auf Grund ihrer Experimente eine Reihe von Einwänden. Nun hat Frank auf theoretischem Wege gezeigt, daß die

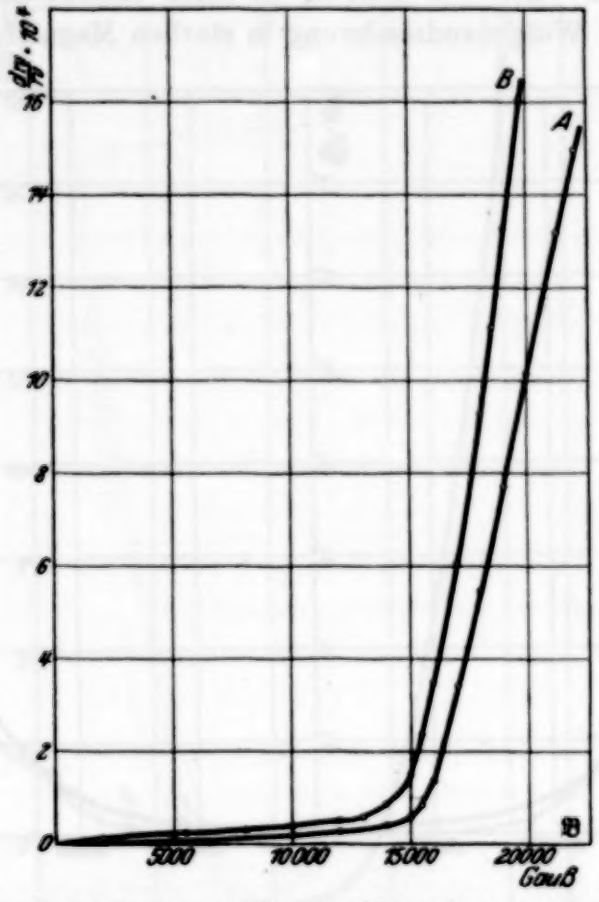


Fig. 7. Widerstandsänderung von Eisen in Abhängigkeit von der Magnetisierung. (Proben A und B.)

Widerstandsänderung der Metalle im Magnetfeld sich aus der Sommerfeldschen Theorie für *alle* Felder, nicht nur für kleine, exakt berechnen läßt. Frank kommt zu der Formel:

$$\frac{dw}{w} = \frac{b \cdot H^2}{1 + c \cdot H^2} \qquad (2)$$

(b und c sind Konstanten), indem er das Magnetfeld nicht mehr wie Sommerfeld als kleine Störung auffaßt. Denn das wird unzulässig, sobald

* Phys. ZS. **30**, 829, 1929; **31**, 574, 1930; Erwiderung von P. Kapitza: Phys. ZS. **31**, 713, 1930.

die Feldstärke Werte erreicht, für welche der Krümmungsradius der Elektronenbahnen mit der freien Weglänge der Elektronen von gleicher Größenordnung wird.

Die von Frank gefundene Formel (2) paßt sich allen bisher bekannten experimentellen Ergebnissen aufs beste an. Für kleine Feldstärken gibt sie in erster Annäherung das bekannte quadratische Gesetz (1) (Krümmungsradius der Elektronenbahnen größer als die freie Weglänge der Elektronen). Für weiter zunehmende Felder (Krümmungsradius vergleichbar mit der freien Weglänge) besitzt sie einen Wendebereich, der je nach der Größe der atomtheoretischen Konstanten b und c verschieden weit ausgedehnt ist — Kapitzas linearer Bereich — und für sehr große Feldstärken führt sie zu einer Sättigung der Widerstandsänderung, wie sie Kapitza z. B. am Gold gemessen hat (Krümmungsradius kleiner als die freie Weglänge). Besondere Hypothesen sind also überflüssig, da der richtige Verlauf der Widerstandsänderung zwangsläufig aus der Sommerfeldschen Theorie folgt.

Diese zunächst für nicht-ferromagnetische Stoffe mit einer Permeabilität $\mu \approx 1$ entwickelten Vorstellungen können bis zu einem gewissen Grade auch auf Ferromagnete übertragen werden, nämlich in den Gebieten der Sättigung, wo $\mu \longrightarrow 1$ konvergiert. Man könnte auch hier erwarten, daß man bei höheren Feldern zu dem bei para- und diamagnetischen Stoffen bekannten linearen Anstieg der Widerstandsänderung kommt. In der Tat deuten unsere Kurven darauf hin, daß dieser lineare Teil erreicht wird. Auch Kapitza fand bei einer Reihe von Stoffen, daß der lineare Anstieg bereits bei Feldstärken von einigen 10^3 bis 10^4 Gauß einsetzt. Dieser Betrag ist aber bei der magnetischen Sättigung des Eisens ($B = 20000$ Gauß) bereits erreicht. Es bleibt abzuwarten, ob weitere Versuche bei höheren Feldstärken die Frank-Sommerfeldsche Theorie der Widerstandsänderung auch für Ferromagnete bestätigen werden, insbesondere, ob bei extrem hohen Feldern, wo die Elektronen viele Wirbel zwischen zwei Zusammenstößen erfahren, auch eine Sättigung der Widerstandsänderung eintritt (vgl. W. Webster u. a.).

Eine weitere Frage betrifft die Beziehungen zwischen den hier behandelten Erscheinungen und dem Prozeß der „idealen Magnetisierung". (Zur idealen Magnetisierung wird dem konstanten Gleichstromfeld ein kontinuierlich bis auf Null abnehmendes Wechselfeld hinreichender Größe überlagert, das in einer zweiten, mit der eigentlichen Magnetisierungsspule konzentrischen Spule erzeugt wird.) Während nun (nach Gumlich und Steinhaus) bei technischen Eisensorten durch den Prozeß der idealen

Magnetisierung beträchtlich höhere magnetische Induktionen B erreicht werden können als ohne denselben auf der Nullkurve, zeigte sich nach meinen Messungen beim weichen Elektrolyteisen ein grundsätzlich anderes Verhalten. Es wird nämlich die Größe der magnetischen Induktion B durch den obigen Prozeß nicht oder kaum merklich erhöht gegenüber dem Betrag, den man bei gewöhnlicher Magnetisierung erhält.

Wenn man sich die jungfräulichen Magnetisierungskurven des weichen Elektrolyteisens (Fig. 3) ansieht, wird dieses Verhalten auch verständlich; denn die Fig. 3 zeigt schon die Form der idealen Magnetisierungskurve, wie sie von Gumlich und Steinhaus gefunden wurde.

Während der Abfassung dieser Arbeit lese ich soeben in einer kurzen Notiz*, daß auch Herr Dussler in München versucht hat, ideale Magnetisierungskurven am Elektrolyteisen aufzunehmen und zu denselben Ergebnissen gekommen ist wie ich.

Darüber hinaus fand ich aber — und das ist das wesentliche für unser Problem — daß auch die *Widerstandsänderung* des Eisens dieselbe bleibt, gleichgültig ob man den idealen oder den gewöhnlichen Magnetisierungsprozeß auf die Probe einwirken läßt. Es genügt daher, bei allen Messungen nur den jungfräulichen Teil der Kurven zu betrachten.

Bei den beschriebenen Messungen zeigte sich noch die oben nicht näher besprochene Nebenerscheinung, daß die Widerstandsänderung sehr stark abhängig ist von der Größe der Einzelkristalle des rekristallisierten Eisendrahtes. Das erscheint nicht unwahrscheinlich, nachdem durch die Arbeiten von O. v. Auwers, W. Gerlach u. a. ein Einfluß der Kristallitengröße auf die magnetischen Eigenschaften festgestellt werden konnte. Wie Vorversuche zeigten, nimmt mit zunehmender Größe der Einzelkristalle, also mit abnehmender Kornzahl, die relative Widerstandsänderung bei gleichem, äußerem Felde zu. Die Untersuchungen darüber sind seit einiger Zeit im Gange und werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Zusammenfassend können wir über die Widerstandsänderung von Elektrolyteisen in longitudinalen Magnetfeldern folgendes sagen:

1. Elektrolyteisen besitzt im Magnetfeld eine beträchtlich größere Widerstandsänderung als das gewöhnliche technische Eisen mit hohem Kohlenstoffgehalt, ohne dabei eine Schleifenbildung für zu- und abnehmende Magnetisierung zu zeigen wie das letztere. Die Größe der relativen Widerstandsänderung erreicht im Anfang des Sättigungsgebietes einige Zehntel Prozent. Dabei ist aber dieser Betrag sehr empfindlich gegenüber thermischer

* W. Gerlach, ZS. f. Phys. **64**, 502, 1930.

und mechanischer Vorbehandlung. In großen Zügen besteht Parallelität mit dem Vorgang der Magnetisierung.

2. Auch von der Struktur des Kristallitengefüges ist der Betrag der relativen Widerstandsänderung stark abhängig. Weitere Untersuchungen über diesen Punkt sind im Gange.

3. Die ideale Magnetisierung liefert sowohl für die Magnetisierungskurve als auch für die Kurve der relativen Widerstandsänderung nicht merklich andere Werte als der gewöhnliche Magnetisierungsprozeß.

4. Bei hohen Feldern nähert sich die relative Widerstandsänderung mehr und mehr der linearen Abhängigkeit von der Magnetisierung. Es besteht die Möglichkeit, durch Messungen in höheren Feldern die kürzlich von Frank aus der Sommerfeldschen Theorie abgeleitete universelle Formel der metallischen Widerstandsänderung im Gebiet der Sättigung ($\mu = 1$) auch bei ferromagnetischen Substanzen bestätigen zu können.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für angewandte Elektrizität der Universität Göttingen ausgeführt. Herrn Prof. Reich bin ich für seine wertvolle Kritik und die Durchsicht dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet. Ebenso möchte ich auch Herrn Prof. Goetz für manchen guten Rat bei der Ausführung meinen allerbesten Dank aussprechen.

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität der Universität.

Nachtrag bei der Korrektur.

Während des Druckes dieser Arbeit erscheint eine Notiz von W. Gerlach-München* über „Ferromagnetismus und elektrische Eigenschaften", in welcher Herr Gerlach darauf hinweist, daß die häufig beobachteten Anomalien der Widerstandsänderung bei kleinen longitudinalen Feldern bereits von ihm aufgeklärt seien**, eine Tatsache, welche ich in meiner Arbeit über „Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit ferromagnetischer Stoffe in longitudinalen Magnetfeldern"*** nicht erwähnt hätte.

Dazu möchte ich folgendes bemerken:

In der zitierten Arbeit von Herrn Gerlach** findet sich zwar eine Widerstandshysteresiskurve ohne Anomalien, die allerdings bei einer Temperatur von etwa $+200°$ C aufgenommen worden ist, also mit den von mir diskutierten Verhältnissen bei niedriger Temperatur nicht ohne

* W. Gerlach, Ann. d. Phys. **6**, 772, 1930.
** W. Gerlach ZS. f. Phys. **59**, 847, 1930.
*** O. Stierstadt, Phys. ZS. **31**, 561, 1930.

weiteres verglichen werden kann. Solche richtigen Kurven finden sich aber schon vereinzelt in der älteren Literatur (s. Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus von L. Graetz, Bd. IV) neben einer Mehrzahl von falschen Kurven, ohne daß bisher der Grund für die Anomalien angegeben worden wäre. In meiner Arbeit* hielt ich es daher nicht für notwendig, alle Stellen zu zitieren, an denen sich vereinzelt schon richtige Kurven finden, als neueste auch die von Herrn Gerlach bei $+200^{\circ}$ C, zumal er hier von den häufig beobachteten Anomalien gar nicht redet und auch keine Erklärung dafür bringt.

Ich glaube, daß man mir unter diesen Umständen keinen Vorwurf daraus machen kann, eine von Herrn Gerlach aufgenommene Kurve nicht zitiert zu haben, zumal mir Herr Gerlach selbst jetzt in einer brieflichen Mitteilung bestätigt, daß ich zum ersten Male den Grund für jene Anomalien angegeben habe.

* O. Stierstadt, Phys ZS. **31**, 561, 1930.

Über die Gravitationswirkungen des Lichtes.

Von **L. Rosenfeld**, zurzeit in Zürich.

(Eingegangen am 26. September 1930.)

Es wird das von einem elektromagnetischen Felde erzeugte Gravitationsfeld quantenmechanisch berechnet und gezeigt, daß die so entstandene Gravitationsenergie unendlich groß herauskommt, was eine neue Schwierigkeit für die Heisenberg-Paulische Quantelungstheorie der Wellenfelder bedeutet. Ferner werden die in erster Näherung möglichen Übergangsprozesse, an denen sich Licht- und Gravitationsquanten beteiligen, kurz erörtert.

Das Auftreten einer unendlich großen Selbstenergie des Elektrons bereitet bekanntlich* der Quantenelektrodynamik ernste Schwierigkeiten. Heisenberg hat die Frage aufgeworfen, ob nicht etwa schon unabhängig von jedem materiellen Einfluß, bei den Gravitationswirkungen des Lichts, analoge Verhältnisse herrschen. Die Antwort läßt sich nicht ohne weiteres durch Vergleich mit dem Verhalten des Elektrons erraten, da hier die Retardierung nicht vernachlässigt werden darf. Vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung dieser Frage.

*1. Das von einem elektromagnetischen Felde erzeugte Gravitationsfeld in erster Näherung***. Bezeichnet $\varkappa = 8\pi f/c^4$ die Einsteinsche Gravitationskonstante (f = Newtonsche Konstante), so wollen wir annehmen, daß die in Betracht kommenden Gravitationsfelder so wenig von dem Minkowskischen abweichen, daß wir sie nach Potenzen von $\varepsilon = \sqrt{\varkappa}$ entwickeln können und nur die in ε linearen Glieder zu berücksichtigen brauchen. In kartesischen Koordinaten x^1, x^2, x^3, $x^4 = ict$ können wir also schreiben:

$$g_{ik} = \delta_{ik} + \varepsilon\gamma_{ik}. \tag{1}$$

Setzen wir

$$\gamma = \sum_i \gamma_{ii} \tag{2}$$

und

$$\gamma'_{ik} = \gamma_{ik} - \tfrac{1}{2}\delta_{ik}\gamma, \tag{3}$$

* Vgl. W. Heisenberg u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929; R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 461, 1930; I. Waller, ZS. f. Phys. **62**, 673, 1930.

** Vgl. A. Einstein, Berl. Ber. 1918, S. 154, oder auch W. Pauli, Relativitätstheorie, Berlin 1921, Nr. 60, S. 736.

woraus umgekehrt

$$\left.\begin{aligned} \gamma' &= \sum_i \gamma'_{ii} = -\gamma, \\ \gamma_{ik} &= \gamma'_{ik} - \tfrac{1}{2}\delta_{ik}\gamma' \end{aligned}\right\} \quad \begin{matrix}(4)\\(5)\end{matrix}$$

folgt, so legen wir das Koordinatensystem fest durch die Forderung*:

$$\frac{\partial \gamma'_{ik}}{\partial x^k} = 0. \tag{6}$$

Das vom elektromagnetischen Feld F_{ik} mit dem Maxwellschen Spannungstensor

$$\left.\begin{aligned} S_{ik} &= F_{ir}F_{kr} - \tfrac{1}{4}\delta_{ik}F, \\ F &= F_{rs}F_{rs} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

erzeugte Gravitationsfeld wird gegeben durch die Gleichung

$$\sum_r \frac{\partial^2 \gamma'_{ik}}{(\partial x^r)^2} = -2\varepsilon S_{ik}. \tag{8}$$

Infolge von $\sum_i S_{ii} = 0$ ist übrigens

$$\sum_i \frac{\partial^2 \gamma'}{(\partial x^i)^2} = 0, \tag{9}$$

so daß wir statt (8) auch

$$\sum_r \frac{\partial^2 \gamma_{ik}}{(\partial x^r)^2} = -2\varepsilon S_{ik} \tag{10}$$

schreiben können.

Dazu kommen die durch die Gravitationsglieder etwas modifizierten Maxwellschen Gleichungen, die wir nicht explizit hinzuschreiben brauchen.

Die entsprechende Lagrangefunktion lautet:

$$L = -\frac{1}{4}F - \frac{1}{8}\left(\frac{\partial \gamma'_{rs}}{\partial x^i}\frac{\partial \gamma'_{rs}}{\partial x^i} - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma'}{\partial x^i}\frac{\partial \gamma'}{\partial x^i}\right) + \frac{\varepsilon}{2}\gamma'_{rs}S_{rs}. \tag{11}$$

Daraus folgt für die Hamiltonfunktion, die wir in den Variablen q, q' (und nicht q, p) schreiben:

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_L + \mathfrak{H}_G + \mathfrak{W}, \tag{12}$$

wobei $\mathfrak{H}_L$ die gewöhnliche elektromagnetische Energiedichte $\frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)$, $\mathfrak{H}_G$ den reinen Gravitationsanteil

$$\mathfrak{H}_G = \frac{1}{8}\left(\frac{\partial \gamma'_{rs}}{\partial x^i}\frac{\partial \gamma'_{rs}}{\partial x^i} - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma'}{\partial x^i}\frac{\partial \gamma'}{\partial x^i}\right) - \frac{1}{4}\left(\frac{\partial \gamma'_{rs}}{\partial x^4}\frac{\partial \gamma'_{rs}}{\partial x^4} - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma'}{\partial x^4}\frac{\partial \gamma'}{\partial x^4}\right), \tag{13}$$

* Die übliche Regel vom Weglassen des Summenzeichens wird überall befolgt, wo sie die Deutlichkeit nicht beeinträchtigt.

und $\mathfrak{W}$ den Wechselwirkungsanteil

$$\mathfrak{W} = \frac{\varepsilon}{2}(-\gamma'_{rs}S_{rs} + 2\gamma'_{4s}S_{4s} + 2\gamma'_{is}F_{4i}F_{4s} + \tfrac{1}{2}\gamma'_{44}F - \gamma' F_{4i}F_{4i}) \quad (14)$$

darstellt*.

Bei der Quantelung der γ'_{ik} wollen wir die Nebenbedingung (6) nach der „Fermischen Methode"* berücksichtigen. D. h. wir geben uns diese Bedingung sowie ihre zeitliche Ableitung auf einem Schnitt $t = \text{const}$ vor; dabei ist zu beachten, daß sie nicht als q-Zahlrelationen aufgefaßt werden dürfen. Es ist dann leicht zu sehen, mit Rücksicht auf den Erhaltungssatz $\partial S_{ik}/\partial x^k = 0$, daß sich die betrachteten Nebenbedingungen auf Grund der Feldgleichungen (8) mit der Zeit fortpflanzen.

Das elektromagnetische Feld (nullter Näherung) behandeln wir nach der zweiten Heisenberg-Paulischen Methode*; da wir keine Materie in Betracht ziehen, haben wir es nur mit den transversalen Eigenschwingungen zu tun; wir zerlegen die Feldstärken nach fortschreitenden Wellen; als Randbedingung wählen wir eine zyklische Bedingung mit der Periode L und lassen zum Schluß L gegen unendlich streben**. Wir setzen also

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{E} &= \frac{\alpha}{\sqrt{L^3}}\sum_{\mathfrak{k},\lambda}\sqrt{\frac{k}{L}}\,\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}\lambda}\left(A_{\mathfrak{k}\lambda}e^{\frac{2\pi i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}{L}} - A_{-\mathfrak{k},-\lambda}e^{-\frac{2\pi i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}{L}}\right),\\ \mathfrak{H} &= \frac{\alpha}{\sqrt{L^3}}\sum_{\mathfrak{k},\lambda}\sqrt{\frac{k}{L}}\,\mathfrak{h}^{\mathfrak{k}\lambda}\left(A_{\mathfrak{k}\lambda}e^{\frac{2\pi i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}{L}} - A_{-\mathfrak{k},-\lambda}e^{-\frac{2\pi i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}{L}}\right);\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

dabei ist der Normierungsfaktor $\alpha = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{ch}{2}}$; der Index $\lambda = 1,2$ bezeichnet die beiden zueinander senkrechten Eigenschwingungen mit dem Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}$, vom Betrage $k = |\mathfrak{k}|$; $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}\lambda}$ und $\mathfrak{h}^{\mathfrak{k}\lambda}$ sind zueinander und zu $\mathfrak{k}$ senkrechte Einheitsvektoren, und zwar ist $\mathfrak{h}^{\mathfrak{k}\lambda} = \mathfrak{e}^{\mathfrak{k}\lambda} \times \mathfrak{k}/k$, ferner $\mathfrak{e}^{-\mathfrak{k},\lambda} = \mathfrak{e}^{\mathfrak{k},\lambda}$, $\mathfrak{h}^{-\mathfrak{k},\lambda} = -\mathfrak{h}^{\mathfrak{k},\lambda}$; endlich hängen die Amplituden A mit den Anzahl- und Phasenvariablen folgendermaßen zusammen:

$$A_{\mathfrak{k}\lambda} = e^{-\frac{2\pi i}{h}\vartheta_{\mathfrak{k}\lambda}}\,N^{1/2}_{\mathfrak{k}\lambda}\,,\quad A_{-\mathfrak{k},-\lambda} = N^{1/2}_{\mathfrak{k}\lambda}\,e^{\frac{2\pi i}{h}\vartheta_{\mathfrak{k}\lambda}}. \quad (16)$$

Der Übersichtlichkeit halber werden wir oft im folgenden einen Zustand $(\mathfrak{k}_r, \lambda_r)$ durch den Buchstaben r bezeichnen und dementsprechend

---

* Dabei ist Φ_4 gleich Null gewählt; vgl. W. Heisenberg u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **59**, 171 ff., 1930.

** L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **62**, 197, 1930.

$A_{\mathfrak{k}_r \lambda_r} \equiv A_r$, $A_{-\mathfrak{k}_r, -\lambda_r} \equiv B_r$ setzen. Ferner führen wir noch folgende Abkürzungen ein:

$$\left.\begin{aligned}
I_{\pm 5}(rs) &= \frac{1}{L^3} e^{\frac{2\pi i}{L}(\mathfrak{k}_r \pm \mathfrak{k}_s)x}, \\
I_{\pm 6}(rs) &= \frac{1}{L^3} \frac{e^{\frac{2\pi i}{L}(\mathfrak{k}_r \pm \mathfrak{k}_s)x}}{|\mathfrak{k}_r \pm \mathfrak{k}_s|^2 - (k_r \pm k_s)^2} \cdot \frac{L^2}{2\pi^2} \\
&= \pm \frac{L^3}{4\pi^2} \frac{1}{k_r k_s (\cos\Theta_{rs} - 1)} I_{\pm 5}(rs) \\
&\qquad \left(\cos\Theta_{rs} = \frac{\mathfrak{k}_r \mathfrak{k}_s}{k_r k_s}\right), \\
I_{\pm i}(rs) &= \frac{\partial I_{\pm 6}(rs)}{\partial x^i} = \frac{2\pi i}{L}(\mathfrak{k}_r \pm \mathfrak{k}_s)_i I_{\pm 6}(rs) \quad (i = 1, 2, 3), \\
I_{\pm 4}(rs) &= -\frac{2\pi}{L}(k_r \pm k_s) I_{\pm 6}(rs), \\
I^*_{\pm 4}(rs) &= +\frac{2\pi}{L}(k_r \pm k_s) I^*_{\pm 6}(rs),
\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

(x^* = komplex konjugiertes von x).

Diese Erklärungen gelten nur, so lange $\mathfrak{k}_r$ nicht parallel $\mathfrak{k}_s$ ist; wie wir sehen werden, scheidet dieser singuläre Fall von selbst im Laufe der folgenden Rechnungen aus. Schließlich definieren wir noch den Tensor $\mathfrak{s}^{rs}_{ik}$ durch folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
-\mathfrak{s}^{rs}_{44} &\equiv \mathfrak{w} = \tfrac{1}{2}\sum (\mathfrak{e}^r_i \mathfrak{e}^s_i + \mathfrak{h}^r_i \mathfrak{h}^s_i), \\
\mathfrak{s}^{rs}_{il} &= \delta_{il}\mathfrak{w} - \tfrac{1}{2}(\mathfrak{e}^r_i \mathfrak{e}^s_l + \mathfrak{h}^r_i \mathfrak{h}^s_l) - \tfrac{1}{2}(\mathfrak{e}^s_i \mathfrak{e}^r_l + \mathfrak{h}^s_i \mathfrak{h}^r_l), \\
\mathfrak{s}^{rs}_{i4} &= \mathfrak{s}^{rs}_{4i} = \frac{i}{2}[(\mathfrak{e}^r \times \mathfrak{h}^s)_l + (\mathfrak{e}^s \times \mathfrak{h}^r)_l] \quad (i, l = 1, 2, 3).
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Nach (15) und (7) haben wir mit diesen Bezeichnungen

$$S_{ik} = \alpha^2 \sum_{rs} \sqrt{\frac{k_r k_s}{L^2}}\, \mathfrak{s}^{rs}_{ik} \{A_r A_s I_{+5}(rs) + B_r B_s I^*_{+5}(rs) - A_r B_s I_{-5}(rs) - B_r A_s I^*_{-5}(rs)\}; \tag{19}$$

wenn wir annehmen, daß nur das durch das Lichtfeld (19) erzeugte Gravitationsfeld vorhanden ist, so wird es mit Rücksicht auf die Phasen

der A, B und auf die zyklische Randbedingung gegeben durch folgende Lösung von (10):

$$\gamma_{ik} = \varepsilon\alpha^2 \sum_{rs} \sqrt{\frac{k_r k_s}{L^3}}\, \mathfrak{s}_{ik}^{rs} \{A_r A_s I_{+\,\varepsilon}(rs) + B_r B_s I^*_{+\,\varepsilon}(rs) - A_r B_s I_{-\,\varepsilon}(rs) - B_r A_s I^*_{-\,\varepsilon}(rs)\}; \tag{20}$$

diese auch für q-Zahlen gültige Lösung erfüllt die Nebenbedingung (6) wegen des Erhaltungssatzes

$$\frac{\partial S_{ik}}{\partial x^k} = 0;$$

ferner sieht man leicht ein, daß

$$\lim_{L \to \infty} I_{-\,\varepsilon}(rr) = 0 \tag{21}$$

ist, wenn man bedenkt, daß es das (retardierte) Potential einer Belegung von konstanter, in Limes überall verschwindender Dichte $1/L^3$ darstellt.

2. Berechnung der Gravitationsenergie. Da das Gravitationsfeld (20) von der ersten Ordnung in ε ist, so ist die Gravitationsenergie $\int(\mathfrak{H}_G + \mathfrak{W})\,dV$ nach (13) und (14) von der Ordnung ε^2. Die im Sinne der Störungsrechnung richtige Störung (zweiter Ordnung) der Energie $\overline{\mathfrak{H}}_L = \sum_r (N_r + \frac{1}{2})\,h\nu_r$ eines durch die Zahlen N_r der Lichtquanten von der Art $r\left(\nu_r = \frac{k_r c}{L}\right)$ charakterisierten Zustandes des Lichtfeldes bekommt man also, indem man in $\mathfrak{H}_G + \mathfrak{W}$ für die γ_{ik} die Ausdrücke (20) einsetzt und das zum betreffenden Zustand zugehörige Diagonalglied berechnet.

Eine Vereinfachung tritt dabei zunächst dadurch ein, daß für das Feld (20) $\gamma = -\gamma' = 0$ und mithin $\gamma'_{ik} = \gamma_{ik}$ ist. Die übrigbleibenden Glieder haben die Form

$$\varepsilon^2\alpha^4 \sum_{rsmn} \sqrt{\frac{k_r k_s k_m k_n}{L^4}}\, \mathfrak{s}_{ik}^{rs}\, \mathfrak{s}_{ik}^{mn} \int \{A_r A_s I_{+\,\tau}(rs) + B_r B_s I^*_{+\,\tau}(rs) - A_r B_s I_{-\,\tau}(rs) - B_r A_s I^*_{-\,\tau}(rs)\} \cdot \{A_m A_n I_{+\,\varrho}(mn) + B_m B_n I^*_{+\,\varrho}(mn) - A_m B_n I_{-\,\varrho}(mn) - B_m A_n I^*_{-\,\varrho}(mn)\}\, dV \qquad (\varrho, \tau = 1, 2, \cdots, 6) \tag{22}$$

oder eine ähnliche, wo $\mathfrak{s}_{ik}^{rs}\,\mathfrak{s}_{ik}^{mn}$ zu ersetzen ist durch

$$\mathfrak{s}_{ik}^{rs}\,\mathfrak{s}_{ik}^{mn} - \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{s}_{ik}^{rs}(\mathfrak{e}_i^m\,\mathfrak{e}_k^n + \mathfrak{e}_i^n\,\mathfrak{e}_k^m), \tag{23}$$

bzw.

$$(\mathfrak{h}^r\,\mathfrak{h}^s + \mathfrak{e}^r\,\mathfrak{e}^s)\,(\mathfrak{h}^m\,\mathfrak{h}^n - \mathfrak{e}^m\,\mathfrak{e}^n). \tag{23'}$$

Im Integrand von (22) enthalten nur Produkte mit zwei Faktoren A und zwei Faktoren B mit denselben Indizes Diagonalglieder. Wenn man noch (21) berücksichtigt, reduziert sich (22) auf

$$\begin{aligned}\varepsilon^2\alpha^4 \sum_{r\,s} \frac{k_r k_s}{L^2} \sum_{i\,k} (\mathfrak{s}_{i\,k}^{r\,s})^2 \int dV \{ & 2 A_r A_s B_r B_s I_{+\tau}(r\,s)\, I^*_{+\varrho}(r\,s) \\ & + 2 B_r B_s A_r A_s I^*_{+\tau}(r\,s)\, I_{+\varrho}(r\,s) + A_r B_s A_s B_r I_{-\tau}(r\,s)\, I_{-\varrho}(s\,r) \\ & + A_r B_s B_r A_s I_{-\tau}(r\,s)\, I^*_{-\varrho}(r\,s) + B_r A_s A_r B_s I^*_{-\tau}(r\,s)\, I_{-\varrho}(r\,s) \\ & + B_r A_s B_s A_r I^*_{-\tau}(r\,s)\, I^*_{-\varrho}(s\,r)\}. \end{aligned} \tag{24}$$

Um nun die Ausdrücke $\sum_{i,\,k} (\mathfrak{s}_{i\,k}^{r\,s})^2$ und (23) bequem auszuwerten, bemerken wir, daß sie kovariant gegen Drehungen sind. Wählen wir also $\mathfrak{h}^s$, $\mathfrak{e}^s$, $\mathfrak{k}_s$ als Achsenkreuz $0\,x\,y\,z$, so reduziert sich der Tensor $\mathfrak{s}_{i\,k}^{r\,s}$ nach (18) zu

$$\left.\begin{array}{cccc} \frac{1}{2}(\mathfrak{e}_2-\mathfrak{h}_1), & -\frac{1}{2}(\mathfrak{e}_1+\mathfrak{h}_2), & -\frac{1}{2}\mathfrak{h}_3, & \frac{i}{2}\mathfrak{h}_3, \\ -\frac{1}{2}(\mathfrak{e}_1+\mathfrak{h}_2), & -\frac{1}{2}(\mathfrak{e}_2-\mathfrak{h}_1), & -\frac{1}{2}\mathfrak{e}_3, & \frac{i}{2}\mathfrak{e}_3, \\ -\frac{1}{2}\mathfrak{h}_3, & -\frac{1}{2}\mathfrak{e}_3, & \frac{1}{2}(\mathfrak{e}_2+\mathfrak{h}_1), & -\frac{i}{2}(\mathfrak{e}_2+\mathfrak{h}_1), \\ \frac{i}{2}\mathfrak{h}_3, & \frac{i}{2}\mathfrak{e}_3, & -\frac{i}{2}(\mathfrak{e}_2+\mathfrak{h}_1), & -\frac{1}{2}(\mathfrak{e}_2+\mathfrak{h}_1), \end{array}\right\}$$

woraus folgt, unter Benutzung der Orthogonalitätsrelationen, für

$$\sum_{i,\,k} (\mathfrak{s}_{i\,k}^{r\,s})^2 : \frac{1}{2}\left(1-\frac{\mathfrak{k}_3}{k}\right)^2,$$

$$\sum_{i} (\mathfrak{s}_{i\,i}^{r\,s})^2 - \frac{1}{2}\mathfrak{s}_{i\,k}^{r\,s}(\mathfrak{e}_i^r\,\mathfrak{e}_k^s + \mathfrak{e}_i^s\,\mathfrak{e}_k^r) : \frac{1}{4}\left(1-\frac{\mathfrak{k}_3}{k}\right)^2,$$

d. h. wenn man zum ursprünglichen Koordinatensystem zurückkehrt,

$$\left.\begin{aligned} \sum_{i,\,k} (\mathfrak{s}_{i\,k}^{r\,s})^2 &= \tfrac{1}{2}(1-\cos\Theta_{r\,s})^2, \\ \sum_{i} (\mathfrak{s}_{i\,i}^{r\,s})^2 - \tfrac{1}{2}\mathfrak{s}_{i\,k}^{r\,s}(\mathfrak{e}_i^r\,\mathfrak{e}_k^s + \mathfrak{e}_i^s\,\mathfrak{e}_k^r) &= \tfrac{1}{4}(1-\cos\Theta_{r\,s})^2. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Was den Ausdruck (23′) betrifft, wollen wir zunächst festsetzen, daß bei festem Achsenkreuz $\mathfrak{h}^s$, $\mathfrak{e}^s$, $\mathfrak{k}_s$ und festem λ_s, die (bisher willkürliche) Richtung von $\mathfrak{e}^r$ bzw. $\mathfrak{h}^r$ jeweils mit der Schnittlinie der Ebenen $(\mathfrak{e}^s, \mathfrak{h}^s)$ und $(\mathfrak{e}^r, \mathfrak{h}^r)$ zusammenfällt, je nachdem $\lambda_r = \lambda_s$ ist oder nicht; dementsprechend setzen wir

$$\mathfrak{e}^r\,\mathfrak{e}^s = \cos\varphi_{r\,s}, \quad \text{wenn } \lambda_r = \lambda_s;$$

dann wird bei gegebenem $\mathfrak{k}_r$

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{h}^r\,\mathfrak{h}^s)^2-(\mathfrak{e}^r\,\mathfrak{e}^s)^2 &= -\cos^2\varphi_{rs}\sin^2\Theta_{rs},\ \text{wenn}\ \lambda_r=\lambda_s,\\ (\mathfrak{h}^r\,\mathfrak{h}^s)^2-(\mathfrak{e}^r\,\mathfrak{e}^s)^2 &= +\sin^2\varphi_{rs}\sin^2\Theta_{rs},\ \text{wenn}\ \lambda_r\neq\lambda_s.\end{aligned}\right\}\quad(25')$$

Jetzt sieht man, wie die Singularitäten in den $I_{\pm\varrho}(rs)$ für $\Theta_{rs}=0$ durch die Faktoren (25), (25′) aufgehoben werden.

Für den von $\mathfrak{H}_G$ herrührenden Anteil der Störungsenergie bekommt man nach (13), (24), (25)

$$\begin{aligned}\bar{\mathfrak{H}}_G=\frac{\varepsilon^2\alpha^4}{32\pi^2}\cdot\frac{1}{L^3}\sum_{rs}\Big[&(\cos\Theta_{rs}-1)\,\{2A_rA_sB_rB_s+2B_rB_sA_rA_s\\&-(A_rB_sA_sB_r+A_rB_sB_rA_s+B_rA_sA_rB_s+B_rA_sB_sA_r)\}\\&+\frac{(k_r+k_s)^2}{k_rk_s}\,\{2A_rA_sB_rB_s+2B_rB_sA_rA_s\}\\&+\frac{(k_r-k_s)^2}{k_rk_s}\,(A_rB_sA_sB_r+A_rB_sB_rA_s+B_rA_sA_rB_s+B_rA_sB_sA_r)\Big],\end{aligned}$$

oder, nach gesonderter Behandlung der Glieder mit $r=s$,

$$\begin{aligned}\bar{\mathfrak{H}}_G=\frac{\varepsilon^2\alpha^4}{16\pi^2}\cdot\frac{1}{L^3}\sum_{rs}\Big[&(\cos\Theta_{rs}+1)\,(A_rB_r-B_rA_r)\,(A_sB_s-B_sA_s)\\&+\frac{k_r^2+k_s^2}{k_rk_s}\,(A_rB_r+B_rA_r)\,(A_sB_s+B_sA_s)\Big]\\-\frac{\varepsilon^2\alpha^4}{8\pi^2}\cdot\frac{1}{L^3}\sum_{r}\Big[&(A_rB_r+B_rA_r)^2+(A_rB_r-B_rA_r)^2-2A_r^2B_r^2-2B_r^2A_r^2\Big],\end{aligned}$$

oder schließlich gemäß (16)

$$\begin{aligned}\bar{\mathfrak{H}}_G=\frac{\varepsilon^2\alpha^4}{16\pi^2}\cdot\frac{1}{L^3}\sum_{rs}(\cos\Theta_{rs}+1)+\frac{\varepsilon^2\alpha^4}{4\pi^2}\sum_r\frac{1}{L^3}\\+\frac{\varepsilon^2\alpha^4}{16\pi^2}\cdot\frac{1}{L^3}\sum_{rs}\frac{k_r^2+k_s^2}{k_rk_s}\,(2N_r+1)\,(2N_s+1).\end{aligned}\quad(26)$$

Durch eine analoge, von (14), (24), (25) und (25′) ausgehende Rechnung findet man, wenn man noch berücksichtigt, daß die Mittelwerte von $\cos^2\varphi_{rs}$ und $\sin^2\varphi_{rs}$ gleich sind, daß der Wechselwirkungsanteil $\overline{\mathfrak{W}}$ gleich Null ist. Mithin bleibt für die gesuchte Störungsenergie der Ausdruck (26).

Hätten wir es mit einem *klassischen* Wellenpaket zu tun, so wären in (26) die $(2N+1)$ durch $2N$ zu ersetzen und die erste Zeile zu streichen, und wir bekämen für die Gravitationsenergie einen *endlichen* Wert. Quanten-

mechanisch hingegen finden wir ein wegen des Auftretens von Schwingungen mit beliebig kurzer Wellenlänge unendlich großes Zusatzglied, welches übrigens noch dann bestehen bleibt, wenn man in (19) $A_r B_s$ durch $B_s A_r$ ersetzt, um die Nullpunktsenergie der Strahlung zu beseitigen. Dieses unendliche Glied setzt sich aus zwei Teilen zusammen: einem von den Lichtquantenzahlen unabhängigen und einem *ebenfalls unendlichen*, zu den Lichtquantenzahlen proportionalen Anteil.

Man kann die unendlichen Faktoren von der Gestalt

$$\lim_{L\to\infty} \frac{1}{L^3} \int k^n \, d\mathfrak{k}_1 \, d\mathfrak{k}_2 \, d\mathfrak{k}_3 \quad (n = 1, 2, 3)$$

auf eine andere, lehrreiche Form bringen, die zugleich zeigt, daß der Übergang zum Limes $L = \infty$ unwesentlich ist. Den Normierungsfaktor $1/L^3$ kann man nämlich schreiben, wenn $u(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})$ eine normierte Eigenfunktion darstellt;

$$\frac{1}{L^3} = u(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})\, u^*(\mathfrak{k}, \mathfrak{r}) = \int u(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})\, u^*(\mathfrak{k}, \mathfrak{r}')\, \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\, dV';$$

dann ist

$$\frac{1}{L^3} \int k^n \, d\mathfrak{k}_1 \, d\mathfrak{k}_2 \, d\mathfrak{k}_3 = \int \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\, dV' \int k^n \, u(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})\, u^*(\mathfrak{k}, \mathfrak{r}')\, d\mathfrak{k}_1 \, d\mathfrak{k}_2 \, d\mathfrak{k}_3;$$

wegen

$$\delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') = \int u(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})\, u^*(\mathfrak{k}, \mathfrak{r}')\, d\mathfrak{k}_1 \, d\mathfrak{k}_2 \, d\mathfrak{k}_3$$

ist, mit einer Bezeichnung von Landau und Peierls (l. c. S. 189),

$$\begin{aligned} \frac{1}{L^3} \int k^n \, d\mathfrak{k}_1 \, d\mathfrak{k}_2 \, d\mathfrak{k}_3 &= \int \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\, dV' \, (-\Delta_{\mathfrak{r}})^{n/2}\, \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') \\ &= [(-\Delta_{\mathfrak{r}})^{n/2}\, \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')]_{\mathfrak{r} = \mathfrak{r}'}; \end{aligned}$$

man kann also auch sagen, daß die Unendlichkeit darauf beruht, daß man einem Lichtquant keinen endlichen Radius zuschreiben kann. Die Analogie mit dem Fall des Elektrons braucht kaum betont zu werden.

3. Übergangsprozesse erster Näherung. Um nun die durch die Wechselwirkung $\mathfrak{W}$ hervorgerufenen Übergänge zu übersehen, wollen wir zunächst neben den Lichtwellen (15) auch reine Gravitationswellen einführen, die wir zur nullten Näherung unseres Wellenfeldes mitrechnen.

Nach Einstein gibt es zweierlei Gravitationswellen im Vakuum. Mit Rücksicht auf die Nebenbedingung (6) lassen sie sich durch die Komponenten $\gamma_{11} - \gamma_{22}$ bzw. γ_{12} beschreiben, wenn der Ausbreitungsvektor als z-Achse gewählt ist. Wir können dann noch $\gamma_{11} = -\gamma_{22}$ setzen,

um die Vereinfachung $\gamma = 0$ zu erreichen. Für ein beliebiges Paket solcher Wellen haben wir dann

$$\gamma = 0 \text{ und } \gamma_{44} = 0; \tag{27}$$

die übrigen $\gamma_{\mu\nu}$ $(\mu, \nu = 1, 2, 3)$ lauten, wenn $\left\{D^{(r)}_{\alpha\beta}\right\}$ diejenige Drehung darstellt, welche den Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_r$ in die z-Richtung überführt,

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{hc}{L^3}}\sum_{\mathfrak{k}_r}\sqrt{\frac{L}{k_r}}\left\{\frac{1}{2}\left(D^{(r)}_{\mu 1}D^{(r)}_{\nu 1} - D^{(r)}_{\mu 2}D^{(r)}_{\nu 2}\right)\left(F_{\mathfrak{k}_r}\, e^{\frac{2\pi i \mathfrak{k}_r \tau}{L}} + F^{\dagger}_{-\mathfrak{k}_r}\, e^{-\frac{2\pi i \mathfrak{k}_r \tau}{L}}\right)\right.$$
$$\left. + \tfrac{1}{2}\left(D^{(r)}_{\mu 1}D^{(r)}_{\nu 2} + D^{(r)}_{\mu 2}D^{(r)}_{\nu 1}\right)\left(G_{\mathfrak{k}_r}\, e^{\frac{2\pi i \mathfrak{k}_r \tau}{L}} + G^{\dagger}_{-\mathfrak{k}_r}\, e^{-\frac{2\pi i \mathfrak{k}_r \tau}{L}}\right)\right\}; \tag{28}$$

dabei ist, wenn $M_{\mathfrak{k}_r,1}$, $M_{\mathfrak{k}_r,2}$ die Anzahlen von Gravitationsquanten der ersten bzw. zweiten Art in der Richtung $\mathfrak{k}_r$ bezeichnen,

$$\left.\begin{aligned} F_{\mathfrak{k}_r} &= e^{-\frac{2\pi i}{h}\vartheta_{\mathfrak{k}_r,1}} M^{1/2}_{\mathfrak{k}_r,1}, & F^{\dagger}_{-\mathfrak{k}_r} &= M^{1/2}_{\mathfrak{k}_r,1}\, e^{\frac{2\pi i}{h}\vartheta_{\mathfrak{k}_r,1}}, \\ G_{\mathfrak{k}_r} &= e^{-\frac{2\pi i}{h}\vartheta_{\mathfrak{k}_r,2}} M^{1/2}_{\mathfrak{k}_r,2}, & G^{\dagger}_{-\mathfrak{k}_r} &= M^{1/2}_{\mathfrak{k}_r,2}\, e^{\frac{2\pi i}{h}\vartheta_{\mathfrak{k}_r,2}}. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Die Energie dieser Gravitationswellen ist nach (13)

$$\bar{\mathfrak{H}}_0 = \sum_{\mathfrak{k}_r}\left\{\left(M_{\mathfrak{k}_r,1} + \tfrac{1}{2}\right) + \left(M_{\mathfrak{k}_r,2} + \tfrac{1}{2}\right)\right\} h\nu_r. \tag{30}$$

Gemäß (14), welches sich hier wegen (27) auf

$$\mathfrak{W} = \varepsilon\gamma_{\mu\nu}\left(F_{4\mu}F_{4\nu} - \tfrac{1}{3}S_{\mu\nu}\right) \tag{31}$$

reduziert, kommen in erster Näherung (d. h. mit einer ε^2 proportionalen Wahrscheinlichkeit) nur solche Übergänge vor, an denen ein Gravitationsquant und zwei Lichtquanten teilnehmen. Berücksichtigen wir (auf Grund wohlbekannter Überlegungen) nur diejenigen Prozesse, die unter Erhaltung der Gesamtenergie stattfinden, so muß gelten, da auch der Gesamtimpuls erhalten bleibt,

$$\left.\begin{aligned} k_r &= k_s + k_t, \\ \mathfrak{k}_r &= \mathfrak{k}_s + \mathfrak{k}_t, \end{aligned}\right|$$

woraus folgt, daß die drei am Prozeß beteiligten Quanten dieselbe Richtung haben müssen.

Bezeichnen wir mit t den Zustand des Gravitationsquants, mit r und s diejenigen der Lichtquanten, so sind nach (31) die Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit von der Gestalt

$$\varepsilon^2 c^2 h \frac{k_r k_s}{k_t}\cdot\frac{1}{L^3}\, w_{rst} f(N_r, N_s, M_t); \tag{32}$$

dabei ist $f(N_r, N_s, M_t)$ das übliche Produkt von Faktoren N_r, N_s, M_t; N_r+1, N_s+1, M_t+1; N_r+2, N_s+2, je nach dem Prozeß; wenn ferner Θ_{rt} der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung $\mathfrak{e}^r$ des Lichtquants r und der ausgezeichneten y-Richtung in der Wellenebene des Gravitationsquants bedeutet, so ist

$$w_{rst} = \tfrac{1}{4}\cos^2 2\Theta_{rt},$$

wenn entweder das Gravitationsquant von der ersten Art und die beiden Lichtquanten gleich polarisiert ($\lambda_r = \lambda_s$) sind, oder das Gravitationsquant von der zweiten Art und die beiden Lichtquanten verschieden polarisiert ($\lambda_r \neq \lambda_s$) sind,

$$w_{rst} = \tfrac{1}{4}\sin^2 2\Theta_{rt},$$

in den beiden anderen möglichen Fällen.

Die Übergangsprozesse selber lassen sich folgendermaßen beschreiben:

1. Verschwinden eines Gravitationsquants und Entstehen zweier (verschiedener oder gleicher) Lichtquanten;

2. Verschwinden zweier Lichtquanten und Entstehen eines Gravitationsquants;

3. Verschwinden eines Lichtquants und Entstehen eines anderen Lichtquants und eines Gravitationsquants (Frequenzverkleinerung eines Lichtquants!);

4. Verschwinden eines Lichtquants und eines Gravitationsquants und Entstehen eines anderen Lichtquants (Frequenzvergrößerung eines Lichtquants!).

Denken wir uns also einen anfangs nur von Strahlung gefüllten Hohlraum (ohne Kohlestäubchen!), so genügen schon die Gravitationswirkungen erster Näherung zwischen den Lichtquanten, um das Plancksche Gleichgewicht (mit einer zu $1/\varkappa$ proportionalen Geschwindigkeit) herzustellen.

Herrn Prof. Pauli bin ich für viele kritische Bemerkungen und Ratschläge herzlich dankbar.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, 14. August 1930.

Nachtrag bei der Korrektur.

Statt wie im § 2 als Ausgangszustand Lichtquanten mit genau bekanntem Impuls zu nehmen, kann man auch die Berechnung des Mittelwertes von $\overline{\mathfrak{H}_G + \mathfrak{W}}$ für das allgemeinste Wellenpaket durchführen.

Die Anfangsverteilung des Zustandes r sei charakterisiert durch eine (komplexe) Eigenfunktion $\varphi_r(N_r)$ mit der Bedingung:

$$\sum_{N_r=0}^{\infty} |\varphi_r(N_r)|^2 = 1;$$

der Ausgangspunkt ist dann definiert durch die Angabe willkürlicher $\varphi_r(N_r)$ für alle r, mit der einzigen Einschränkung, daß die Gesamtzahl N der Lichtquanten eine gegebene Konstante ist:

$$\sum_r \sum_{N_r} N_r |\varphi_r(N_r)|^2 = N;$$

$$\varphi_r(N_r) = 0 \quad \text{für} \quad N_r > N.$$

Wir haben dann zu berechnen:

$$\text{Mittelwert von } \overline{(\mathfrak{H}_G + \mathfrak{W})}$$
$$= \sum_{N_0 N_1 \ldots} \varphi_0^*(N_0)\, \varphi_1^*(N_1) \ldots \overline{(\mathfrak{H}_G + \mathfrak{W})}\, \varphi_0(N_0)\, \varphi_1(N_1) \ldots$$

Für $N = 0$ (kein Lichtquant) bekommen wir natürlich dasselbe Resultat wie im § 2. Betrachten wir nun den Fall *eines* Lichtquants, d. h.

$$\varphi_r(N_r) = 0 \quad \text{für} \quad N_r > 1$$
$$|\varphi_r(N_r = 0)|^2 + |\varphi_r(N_r = 1)|^2 = 1,$$
$$\sum_r |\varphi_r(N_r = 1)|^2 = 1.$$

Zunächst kommen in Betracht die Diagonalglieder (26): der Beitrag dieser Glieder ist wiederum unendlich, wie im § 2. Ferner können, wie man leicht überlegt, die anderen Glieder nur endliche Beiträge liefern.

Messungen am Steinsalz im Ultraroten zur Prüfung der Dispersionstheorie.

Von **M. Czerny** in Berlin.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1930.)

Frühere Untersuchungen über die Dispersion des Steinsalzes ziehen im wesentlichen nur die von der ultraroten Eigenschwingung entfernten Gebiete in Betracht, wo das Absorptionsvermögen gering ist. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, ein über das ganze ultrarote Spektrum gleichmäßig verteiltes experimentelles Material zu sammeln, um eine vollständige Prüfung der Dispersionstheorie auch in der Nähe der Eigenschwingung zu ermöglichen. Es wird das von anderen Forschern gefundene Material ergänzt durch neue Messungen über das Reflexionsvermögen bei nahezu senkrechter Insidenz und die Strahlungsdurchlässigkeit von planparallelen Steinsalzplatten. Im ersten Teil der Arbeit wird der Aufbau der Apparatur (Gitterspektrometer und Reststrahlenmethode) beschrieben, ferner eine Methode zur Herstellung von Steinsalzdünnschliffen (bis etwa 8 μ) und die Formeln zur Berechnung der optischen Konstanten aus dem Reflexionsvermögen und der Durchlässigkeit angegeben. Im zweiten Teil werden die Einzelmessungen besprochen. Neben dem bekannten Reflexionsmaximum bei 52 μ wird ein zweites kleineres bei 39 μ gefunden. Ein analoges Resultat ergeben Messungen an Sylvin, bei dem neben dem Hauptmaximum bei 62 μ ein kleines Reflexionsmaximum bei 46 μ gefunden wird. Im dritten Teil wird gezeigt, daß sich das experimentelle Material durch Dispersionsformeln ziemlich weitgehend darstellen läßt. Nur der Verlauf des Extinktionskoeffizienten auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung zeigt starke systematische Abweichungen. Zum Schluß wird auf eine gewisse Symmetrieeigenschaft der Dispersionsformel hingewiesen, die bei logarithmischer Darstellung auftritt.

Steinsalz (NaCl) ist wegen seines einfachen chemischen und kristallographischen Aufbaues, wegen seines Auftretens in großen klaren Kristallen und wegen seiner Absorptionsfreiheit für einen großen Spektralbereich von jeher ein wesentlicher Prüfstein der Dispersionstheorie gewesen. Die Darstellung des Verlaufs des Brechungsindex durch Dispersionsformeln war der Gegenstand vieler Untersuchungen bis in die neueste Zeit und führte zu durchaus befriedigenden Resultaten. Es handelt sich dabei aber immer nur im wesentlichen um den Spektralbereich von etwa 0,19 bis 22 μ, wo das Material keine oder nur unwesentliche Absorption aufweist. Die Kenntnisse über die beiden optischen Konstanten (Brechungsindex und Extinktionskoeffizient) im ultravioletten und ultraroten Absorptionsgebiet sind dagegen noch sehr spärlich. Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, für das ultrarote Gebiet möglichst vollständiges experimentelles Material zu liefern, um eine eingehendere Prüfung der Dispersionstheorie zu ermöglichen. Wenn auch diese neuen Messungen ein noch nicht in jeder

Hinsicht als abgeschlossen zu bezeichnendes Bild ergeben, so schien es mir doch aus verschiedenen Gründen angezeigt, die bisher vorliegenden Resultate mitzuteilen.

Es wird im folgenden zuerst eine Übersicht gegeben, was jetzt an Tatsachenmaterial über das optische Verhalten des Steinsalzes im Ultrarot vorliegt, wobei die Resultate der vorliegenden Arbeit schon mit aufgeführt werden. Dann folgt eine nähere Beschreibung der experimentellen und rechnerischen Methoden, mit denen das neue Material gefunden wurde, und zum Schluß wird zu zeigen versucht, inwieweit die Gesamtheit der Resultate mit den bisherigen Formeln der Dispersionstheorie in Übereinstimmung zu bringen ist.

Der Brechungsindex des Steinsalzes vom Sichtbaren bis 22,3 μ ist von Rubens, Nichols, Trowbridge und Paschen an Steinsalzprismen gemessen worden. Die Ergebnisse dieser klassischen Arbeiten sind so bekannt, daß hier nichts weiter darüber zu sagen ist. Sämtliche längeren ultraroten Wellen werden vom Steinsalz so stark absorbiert, daß die Verwendung von Prismen, auch mit spitzem Winkel, nicht mehr versucht worden ist. Erst im Gebiet der kurzen Hertzschen Wellen von etwa 1 mm Länge werden Steinsalzplatten von mehreren Millimeter Dicke wieder gut durchlässig. Wenn man jenseits von 22,3 μ etwas über die optischen Konstanten des Materials ermitteln will, so bleibt einem nur die Messung des Reflexionsvermögens und der Strahlungsdurchlässigkeit entsprechend dünn gewählter Platten übrig. Kennt man für eine Wellenlänge das Reflexionsvermögen und die Strahlungsdurchlässigkeit des Materials, so lassen sich daraus die beiden optischen Konstanten n und $\varkappa$ berechnen. Eine andere Methode beruht darauf, daß man aus der Messung des Reflexionsvermögens bei zwei verschiedenen Einfallswinkeln ebenfalls die beiden optischen Konstanten berechnen kann. Dieses Verfahren bietet Schwierigkeiten. Wenn man von senkrechter Inzidenz der Strahlung zu flacherem Einfall übergeht, so ändert sich das Reflexionsvermögen im allgemeinen sehr wenig und erst bei sehr flachen Winkeln treten Unterschiede auf, die für die Werte der optischen Konstanten charakteristisch sind. Dieser streifende Strahleneinfall bedingt gewisse experimentelle Schwierigkeiten. Noch unangenehmer aber ist der Umstand, daß eine genaue Kenntnis des Polarisationszustandes der benutzten Strahlung erforderlich ist.

Es muß natürlich immer das Ziel des Experiments sein, die genaue Kenntnis von n und $\varkappa$ für alle ultraroten Wellenlängen zu liefern. Wenn es sich aber nur darum handelt, über Wert oder Unwert einer vorliegenden

Dispersionstheorie zu entscheiden, so genügt dazu schon die Kenntnis irgendeines optischen Effektes als Funktion der Wellenlänge, der sich aus den beiden optischen Konstanten berechnen läßt. Kennt man z. B. den Verlauf des Reflexionsvermögens bei senkrechtem Strahlungseinfall für alle ultraroten Strahlen oder selbst nur für charakteristische Teilgebiete, so kann man daraus schon Aussagen über den Wert einer Dispersionstheorie gewinnen, vor allen Dingen in eventuell negativer Hinsicht.

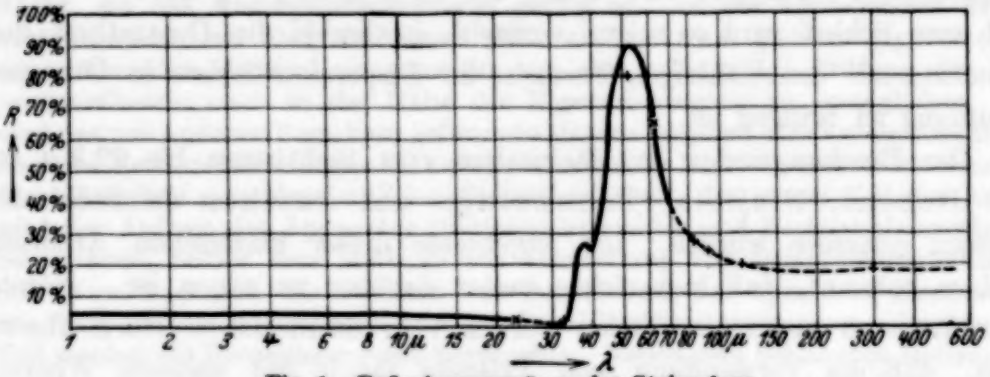


Fig. 1. Reflexionsvermögen des Steinsalzes.

In Fig. 1 ist das Reflexionsvermögen des Steinsalzes bei nahezu senkrechter Inzidenz der Strahlung dargestellt. Von 1 bis 23 μ sind die Werte nicht direkt gemessen, sondern aus den bekannten Werten von n berechnet. Dann folgt ein Gebiet von 23 bis 35 μ, wo noch keine geschlossenen Meßreihen vorliegen. Nur von Rubens sind mit Hilfe von Reststrahlen bei 23 μ der Wert 2,1% und bei 33 μ der Wert 1,7% bestimmt worden. Die Werte sind durch Kreuze in der Figur markiert. Dann folgen als ausgezogene Kurve bis 70 μ die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Es sind geschlossene Meßreihen, die unter Verwendung von Beugungsgittern zur Zerlegung der Strahlung gewonnen wurden. Auch in dieses Gebiet fallen zwei Messungen von Rubens mit Reststrahlen. Daß der Wert bei 52 μ zu tief liegt, ist verständlich. Er wurde unter Verwendung von Steinsalzreststrahlen gewonnen. Eine solche Messung muß einen zu niedrigen Wert des Reflexionsvermögens von Steinsalz selbst ergeben, weil in den Reststrahlen auch noch Wellenlängenbereiche enthalten sind, die nicht genau zum Maximum des Reflexionsvermögens des Steinsalzes gehören. In dem anschließenden Gebiet liegen wieder nur die Resultate von Rubensschen Reststrahlenmessungen vor. Der letzte in der Gegend von 300 μ liegende Wert von 17,9% stimmt schon sehr nahezu mit dem aus der elektrostatisch gemessenen Dielektrizitätskonstanten berechneten Wert 17,2% überein (Dielektrizitätskonstante zu 5,82 angenommen).

Im Gebiet von 43 bis 63 μ liegen auch noch Messungen von H. G. Hirsekorn vor, die im Jahre 1925 auf meine Veranlassung hin gemacht wurden, aber leider aus äußeren Gründen noch nicht publiziert worden sind*. Sie stimmen mit den hier vorliegenden Messungen gut überein.

In Fig. 2 sind die Werte von $k = n \cdot \varkappa$ für Steinsalz dargestellt. Die Größe k ist definiert durch die Formel $J = J_0 e^{-4\pi k \frac{d}{\lambda}}$, die die Abnahme der Intensität einer Strahlung der Wellenlänge λ (in Zentimetern im Vakuum

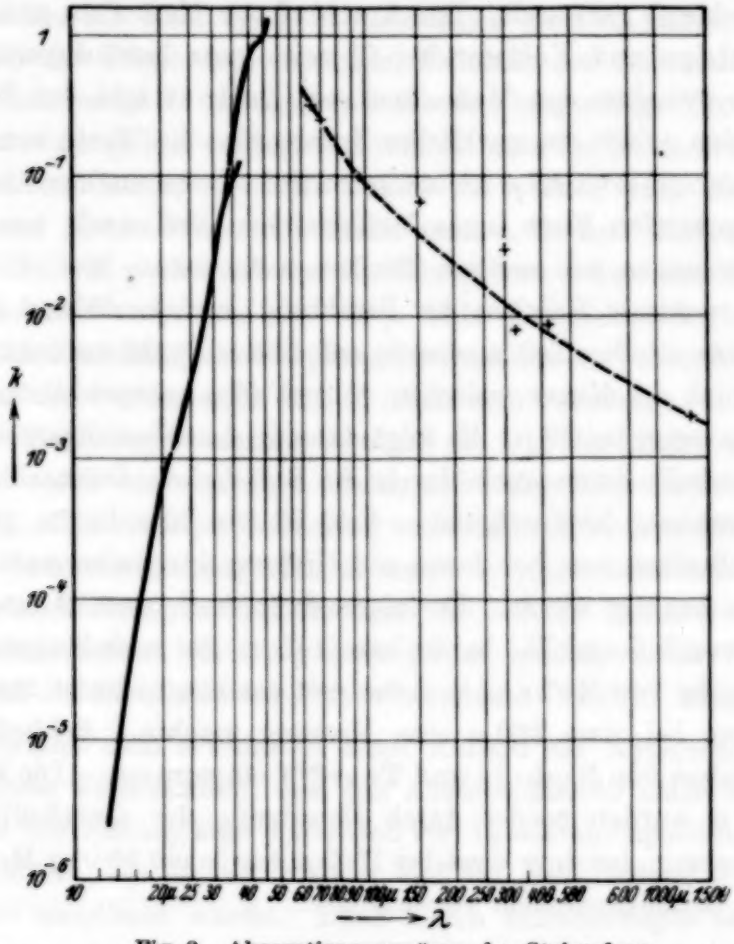


Fig. 2. Absorptionsvermögen des Steinsalzes.

gemessen) nach Durchlaufen einer Strecke d (in Zentimetern) in dem absorbierenden Medium angibt. Die Werte von k sind aus Durchlässigkeitsmessungen an planparallelen Steinsalzplatten von geeigneter Dicke ermittelt, wobei die Reflexionsverluste und zum Teil auch die Interferenzeffekte berücksichtigt sind. Die genauen Formeln werden später mit-

* Anmerkung bei der Korrektur: Die Arbeit erscheint jetzt in den Annalen der Physik.

geteilt. Die Werte von 18 bis 20,7 μ sind den Messungen von H. Rubens und Trowbridge* entnommen. Bei diesen Messungen wurde die Strahlung mit Hilfe von Prismen spektral zerlegt. Dann folgen im Gebiet von 23 bis 37 μ Messungen von Frau Dr. L. Kellner**, bei denen ein Gitterspektrometer zur Zerlegung der Strahlung benutzt wurde. Ebenso wurden die Messungen von 35 bis 46 μ, die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt werden, durchgeführt. Der Verlauf von k ist also hier über ein Variationsintervall von 10^{-6} bis 1 verfolgt. Es wurden dazu Platten von 2,3 cm bis 8 μ Dicke herab verwandt. Der Anschluß der Meßreihen von Rubens und Trowbridge und Kellner bei 21 μ ist ganz befriedigend, dagegen tritt bei 35 μ zwischen den Meßreihen von Kellner und den Resultaten der vorliegenden Arbeit ein merklicher Sprung ein; die Werte von Kellner liegen offenbar von etwa 32 μ ab etwas zu tief. Ganz analoge Unstimmigkeiten am spektralen Ende eines Meßbereiches sind auch bei den vorliegenden Messungen an anderen Stellen aufgetreten und dürften auf mangelhafte spektrale Reinheit der Strahlung zurückzuführen sein. Es wird im experimentellen Teil nochmals auf diesen Punkt zurückzukommen sein. Der Knick der Kurve zwischen 40 und 46 μ entspricht dem kleinen Reflexionsmaximum bei 39 μ. Es folgt dann in den Messungen eine Lücke bis 63 μ, innerhalb deren auch durch die 8 μ dicken Dünnschliffe keine merkliche Strahlung hindurchgeht. Von 63 bis 70 μ liegen wieder geschlossene Meßreihen vor, bei denen ein Gitterspektrometer zum Zerlegen der Strahlung benutzt wurde. Es folgen dann noch zwei Messungen mit Reststrahlen von KJ und TlJ bei 94 bzw. 152 μ. Bei noch längeren Wellen liegt eine Angabe von Rubens vor, der mit der langwelligen Quecksilberdampfstrahlung bei etwa 300 μ eine Messung machte. Schließlich sind noch die Angaben von Nichols und Tear*** eingetragen. Die Werte bei 320 und 400 μ wurden wieder durch Benutzung der Quecksilberdampfstrahlung gewonnen, bei dem Wert bei 1300 μ wurde ein kleiner Hertzscher Oszillator als Strahlungsquelle verwandt.

I. Teil. Apparatur, Formeln zur Berechnung der optischen Konstanten.

Die Apparatur. Für die Messungen wurde im wesentlichen der gleiche Aufbau von Gitterspektrometer mit Mikroradiometer benutzt, der schon früher zu den Untersuchungen über die Rotationsspektren der Halogen-

---

* Wied. Ann. **60**, 733, 1897.
** ZS. f. Phys. **56**, 215, 1929.
*** E. F. Nichols u. J. D. Tear, Astrophys. Journ. **61**, 36, 1925.

wasserstoffe gedient hatte und dort beschrieben ist*. Die vorliegende Aufgabe stellte aber wesentlich größere Ansprüche an die spektrale Reinheit der verwandten Strahlung. Die optischen Konstanten des Steinsalzes variieren in dem untersuchten Gebiet sehr stark, und die Werte können daher empfindlich gefälscht werden, wenn das Spektrometer, das als Monochromator dient, keine genügende spektrale Reinheit liefert. Es wurde daher stets eine Vorzerlegung der Strahlung durch Reflexion an geeigneten Reststrahlenplatten vorgenommen, und zwar bei den anfänglichen Messungen an nur einer, bei allen späteren Messungen an zwei Reststrahlenplatten. Gerade bei der Frage der spektralen Reinheit der verwandten Strahlung tritt die Schwierigkeit zutage, daß für das langwellige Ultrarot noch zu wenig Materialangaben vorliegen, durch die man die Reinheit der Strahlung leicht prüfen könnte, vielmehr liefern die vorliegenden Messungen erst ein gewisses Material hierzu. Stellt man z. B. den Monochromator auf 40 μ ein und will prüfen, ob der Strahlung kurzwellige Anteile beigemengt sind, so schaltet man eine etwa 35 μ dicke Steinsalzplatte ein und prüft, ob noch ein Ausschlag des Empfangsinstruments zu beobachten ist. Nach den Daten der vorliegenden Arbeit kann man berechnen, daß diese Platte von 40 μ Strahlung bestimmt weniger als 1% durchläßt, dagegen kurzwellige in rasch ansteigendem Maße, z. B. eine 35 μ-Strahlung schon zu etwa 50%. Ein etwaiger Ausschlag verrät also die Anwesenheit von kurzwelligen Verunreinigungen. Es ist somit die eigentliche Schwierigkeit der vorliegenden Messungen, daß sie zum Teil erst die Kenntnis der Materialeigenschaften liefern, die nötig sind, um zu prüfen, ob die Strahlung rein ist. Es ist daher in diesem Punkt besondere Vorsicht nötig.

Gegenüber dem erwähnten alten Aufbau der Apparatur ist also die wesentlichste Veränderung, daß das Absorptionsrohr entfernt wurde, und dafür eine Vorrichtung zum Aufstellen von Reststrahlenplatten, zur Messung der Durchlässigkeit dünner Platten und zur Bestimmung des Reflexionsvermögens eingebaut wurde. Diese neuen Einrichtungen sind in Fig. 3a (von oben gesehen) skizziert. S_2 ist der zweite Spalt des Spektrometers (die Strahlung kommt von links). Für die Durchlässigkeitsmessungen ist direkt hinter dem Spektrometerspalt in einer Gleitbahn verschiebbar eine Messingplatte mit vier Öffnungen von je 20×5 mm^2 Größe angebracht (Fig. 3b). Von diesen Öffnungen waren zwei mit Steinsalzdünnschliffen bedeckt, deren Durchlässigkeit bestimmt werden sollte, eine Öffnung war frei zur Messung der direkten Strahlung und eine Öffnung war mit einer

* ZS. f. Phys. **34**, 234, 1925.

etwas dickeren Steinsalzplatte bedeckt, die für die betreffende Strahlung gerade nicht mehr durchlässig war und daher eine gewisse Kontrolle auf die spektrale Reinheit der Strahlung zuließ (Fehlen von kurzwelliger Strahlung). Es folgt dann in dem Strahlengang ein oberflächenversilberter Hilfsspiegel *Sp*, die erste Reststrahlenplatte R_1, die Wechselvorrichtung *W* für die Messung des Reflexionsvermögens und die zweite Reststrahlenplatte R_2. Die Platten lagen gegen Metallrahmen und ließen sich durch oberflächenversilberte Spiegel ersetzen, mit deren Hilfe der Strahlengang visuell einjustiert wurde. Die Wechselvorrichtung *W* diente dazu, die Strahlung abwechselnd an einer polierten NaCl-Platte und einem oberflächenversilberten Spiegel reflektieren zu lassen, dessen Reflexionsvermögen zu 100 % angenommen wurde. Die NaCl-Platte und der Silberspiegel waren, wie in Fig. 3c dargestellt, übereinandergekittet, die beiden Oberflächen möglichst genau in einer Ebene. Jede Platte war etwa 30×40 mm² groß. Die Platten waren um eine gut gelagerte horizontale Achse drehbar, so daß je nach Wunsch die Strahlung am NaCl oder Ag reflektiert wurde. An der Wechselvorrichtung war noch eine hier nicht gezeichnete Justiervorrichtung angebracht, um zu erreichen, daß die beiden Platten möglichst genau die gleiche Normalenrichtung besitzen, wenn sie in den Strahlengang eingeschaltet waren. Diese Justierung der Wechselvorrichtung wurde vor dem Einbau mit Hilfe eines Autokollimationsfernrohres kontrolliert.

Fig. 3a.

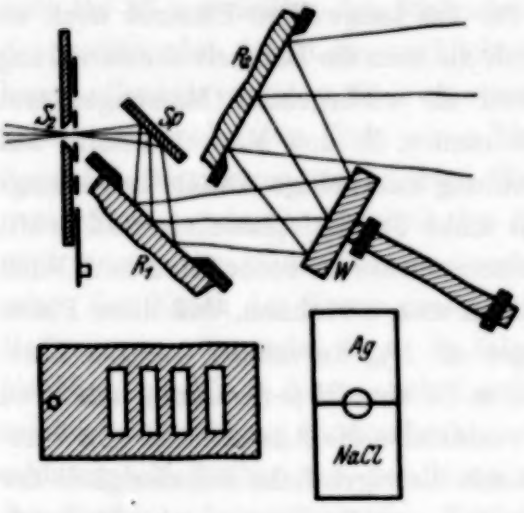


Fig. 3b. Fig. 3c.

Anordnung zur Vorzerlegung der Strahlung, zur Messung des Reflexionsvermöges und der Durchlässigkeit.

Die Herstellung der Dünnschliffe. Der technisch wichtigste Punkt war die Herstellung der erforderlichen Steinsalzdünnschliffe, die groß genug sein mußten, um eine Öffnung 20×5 mm² zu bedecken, hinreichend planparallel, damit ihre Dicke auf mindestens 1 μ definiert ist, und möglichst gut in der Oberflächenpolitur. Da es sich zeigte, daß die bisher bekannten Methoden zur Herstellung von Steinsalzdünnschliffen für den vorliegenden Zweck nicht genügten, wurde ein neues Verfahren entwickelt, bei dem das Steinsalz nicht dünn geschliffen, sondern dünn geschabt wurde. Ein

Schlitten S (Fig. 4) ruht auf drei Stellschrauben A_1, A_2, A_3 (A_3 liegt hinter A_2). Die Oberfläche des Schlittens (etwa 30×40 mm²) wird von einer gut plangeschliffenen, hochglanzpolierten Messingplatte oder einer gut ebenen Glasfläche gebildet. Mit den drei Stellschrauben wird die Oberfläche möglichst genau zur Grundfläche parallel eingestellt. Man führt diese Justierung mit Hilfe eines Zeissschen Dickenmessers auf 1 μ genau aus. Dann wird eine Steinsalzplatte von etwa 2 mm Dicke auf der Oberfläche befestigt. Zum Schaben dient ein Stück einer Gilletteklinge (etwa 10 mm breit), das in einen kräftigen Halter H eingespannt ist. Dieser

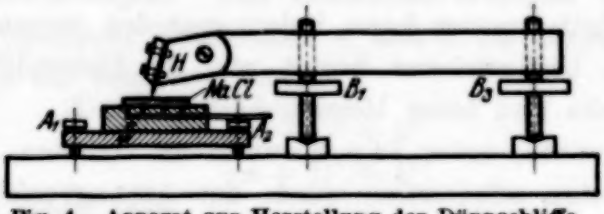


Fig. 4. Apparat zur Herstellung der Dünnschliffe.

ruht wieder auf drei Stellschrauben. Mit den Schrauben B_1 und B_2 (B_2 liegt hinter B_1) wird die Klinge möglichst parallel zur Schlittenoberfläche eingestellt, mit Hilfe der Schraube B_3 wird sie um sehr kleine Beträge während des Schabeprozesses schrittweise gesenkt. Wesentliche Variationen in der Art des Schabens ergeben sich, wenn man den Neigungswinkel der Klinge gegen die Steinsalzfläche verändert und wenn man die freie Länge der Klinge zwischen ihrer Einspannvorrichtung und der Steinsalzoberfläche verschieden wählt. Im allgemeinen erwies es sich als zweckmäßig, die Klinge nur wenige Grade von der vertikalen Richtung abweichen zu lassen und die freie Länge der Klinge etwa 5 mm zu machen.

Ein wichtiger Punkt ist das Befestigen des Kristalls auf der Unterlage. Die sauberste Methode besteht darin, daß man den Kristall auf der Grundplatte pneumatisch ansaugt. Zu diesem Zweck sind in der plangeschliffenen Messingplatte, die als Oberfläche des Schlittens dient, mehrere feine Löcher gebohrt, die durch einen Kanal im Messing und einen Gummischlauch mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung stehen. Die Kristallplatte ist auf ihrer Unterseite plangeschliffen und poliert. Preßt man sie auf die Messingplatte auf, so wird sie nach Anschalten der Vakuumpumpe fest angesaugt. Außerdem kittet man sie noch am Rande mit etwas Wachskolophonium an (zu diesem Zweck zwei Teile Kolophonium auf ein Teil Wachs). Das Kittmittel wird dann beim Schaben gleichzeitig mit dem Kristall abgetragen. Es verbessert das Vakuum und verringert die Gefahr, daß Randstücke von der Kristallplatte abspringen. Ist die

Platte dünn genug, so schneidet man den mittleren Teil mit einem scharfen Messer heraus und hebt sie nach Einlassen von Luft ab. Es gelingt auf diese Weise verhältnismäßig leicht, Platten bis 30 μ abzuschleifen. Mit etwas größerer Ausdauer gelangte man bis 14 μ herab. Die Platten sind bei dieser Herstellungsmethode auf der einen Seite einwandfrei poliert. Die geschabte Fläche bleibt immer etwas rauh, doch kann man durch sehr vorsichtiges Schaben am Ende des Prozesses erreichen, daß die Rauhigkeit nur noch als leichte Trübung empfunden wird, wenn man die Platte vor das Auge hält und nach entfernten Gegenständen schaut. Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist der, daß man während des Schleifprozesses die Dicke der Platte messen kann, indem man den ganzen Schlitten unter den Zeissschen Dickenmesser bringt und die Höhendifferenz zwischen Steinsalzoberfläche und freier Messingoberfläche mißt.

Da die Versuche, unter 14 μ herunter zu kommen, am Zersplittern der dünnen Platten scheiterten, wurde das Ansaugverfahren aufgegeben und die Platte mit Wachskolophonium auf die Oberfläche des Schlittens aufgekittet. Durch Anpressen der warmen Steinsalzplatte auf die Unterlage wurde das Wachskolophonium so weit herausgedrückt, daß es nur noch eine sehr dünne Schicht bildete, die Interferenzen im weißen Licht zeigte. In dieser Weise gelang es, die Platten wesentlich dünner zu schaben, nur ist dann die Schwierigkeit, sie nachher von der Unterlage abzulösen. Dies geschieht mit Äther. Es erwies sich als zweckmäßig, die Schicht vor dem Ablösen mit einer dünnen Schicht heißen Paraffins zu übergießen, da sie sich sonst beim Ablösen stark verbiegt. Es gelang auf diese Weise, Schichten von 8 μ herzustellen.

Durch vergleichende Versuche wurde festgestellt, daß die nach den beiden Verfahren angefertigten Schichten gegenüber langwelligem Ultrarot sich praktisch gleichartig verhalten. Doch verdient die Ansaugmethode wohl den Vorzug als das sauberere Verfahren.

Berechnungsmethode. Wenn für eine Wellenlänge λ das Reflexionsvermögen R und die Strahlungsdurchlässigkeit D einer Platte der Dicke d durch Messung gegeben sind, so kann man daraus die beiden optischen Konstanten n und $k = n \cdot \varkappa$ des Materials für die betreffende Wellenlänge berechnen. Im allgemeinen hängen sowohl das Reflexionsvermögen R wie die Durchlässigkeit D von beiden optischen Konstanten n und k ab. Man hat also zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, deren Auflösung nach den beiden Unbekannten im allgemeinen aber nicht möglich ist, weil die Ausdrücke mathematisch zu kompliziert sind; man muß mit Approximationsverfahren rechnen. Hierzu bietet sich ein natürlicher Weg, wenn

es sich um Werte handelt, die nicht gar zu nahe an der Eigenschwingung liegen. Dann ist nämlich das Reflexionsvermögen in der Hauptsache abhängig von n und nur wenig abhängig von k, dagegen ist die Durchlässigkeit D hauptsächlich abhängig von k und nur wenig abhängig von n. Man kann also aus R eine gute erste Näherung für n berechnen, wenn man einen ganz roh abgeschätzten Wert von k einsetzt. Dann kann man aus D eine gute erste Näherung für k berechnen, indem man den zuvor gewonnenen Näherungswert von n benutzt. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens kommt man im allgemeinen rasch zu hinreichend genauen Endwerten.

Das Reflexionsvermögen. Das Reflexionsvermögen R einer ebenen Platte mit den optischen Konstanten n und k für senkrechte Inzidenz ist gegeben durch die bekannte Formel

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \tag{1}$$

nach n aufgelöst erhält man

$$n = \frac{1+R}{1-R} \pm \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}. \tag{2}$$

Häufig liegt der Fall vor, daß unter der Quadratwurzel k^2 klein ist gegen $4R/(1-R)^2$, dann entwickelt man die Quadratwurzel nach Potenzen von k^2 und erhält:

$$n_1 = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} - \frac{k^2}{4}\frac{1-R}{\sqrt{R}} - \frac{k^4}{64}\left(\frac{1-R}{\sqrt{R}}\right)^3 - \cdots, \tag{3a}$$

$$n_2 = \frac{1-\sqrt{R}}{1+\sqrt{R}} + \frac{k^2}{4}\frac{1-R}{\sqrt{R}} + \frac{k^4}{64}\left(\frac{1-R}{\sqrt{R}}\right)^3 + \cdots \tag{3b}$$

n_1 bezieht sich auf den Fall des Pluszeichens vor der Quadratwurzel, n_2 auf den Fall des Minuszeichens. Für verschwindend kleine Werte von k sind die beiden n-Werte reziprok zueinander. n_1 entspricht dann Werten größer als 1, n_2 Werten kleiner als 1. Beide Werte von n können physikalische Bedeutung haben. Welcher von beiden der richtige ist, kann nach dem Reflexionsvermögen allein nicht entschieden werden.

Für die *Strahlungsdurchlässigkeit* D einer planparallelen Platte der Dicke d bei senkrechter Inzidenz der Strahlung unter Berücksichtigung der Mehrfachreflexion und der Interferenz der mehrfach reflektierten Wellen wurde eine Formel verwandt, die ganz analog abgeleitet ist wie die von L. Kellner benutzte Formel*. Nur schien es mir zweckmäßiger,

* ZS. f. Phys. **56**, 223, 1929. (In dieser Arbeit ist die Größe k durch den Buchstaben χ bezeichnet.)

die trigonometrische Umformung etwas anders vorzunehmen, wodurch sich folgende Formel ergab:

$$D = e^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}} \cdot \frac{(1-R)^2 + 4R\sin^2\psi}{\left(1 - Re^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}\right)^2 + 4Re^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}\sin^2(\alpha+\psi)}, \quad (4)$$

$$\alpha = 2\pi n\frac{d}{\lambda}, \quad R = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}, \quad \operatorname{tg}\psi = \frac{2k}{n^2+k^2-1}.$$

Die Formel läßt sehr gut folgende Grenzfälle erkennen: 1. Wenn das Reflexionsvermögen R des Materials verschwindend klein ist, wird einfach $D = e^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}$, das bekannte Gesetz für die Intensitätsabnahme in einem absorbierenden Medium ohne Reflexionsverluste und Interferenzeffekte. 2. Wenn dagegen k verschwindend klein ist, so wird die Exponentialfunktion 1 und $\psi = 0$, und es bleibt

$$D = \frac{(1-R)^2}{(1-R)^2 + 4R\sin^2\alpha}.$$

Das ist wieder eine bekannte Formel. Da α proportional der Dicke d ist, so treten mit wachsender Dicke der Schicht periodische Schwankungen der Durchlässigkeit infolge der Interferenz der mehrfach reflektierten Wellen auf. Je größer das Reflexionsvermögen, um so größer sind die Intensitätsschwankungen. 3. Wenn d sehr klein ist im Vergleich zu λ, so wird $D = 1$ unabhängig von der Größe des Reflexionsvermögens R. 4. Im allgemeinen hat man also zu erwarten, daß mit wachsender Dicke die Durchlässigkeit der Platte vom Anfangswert 1 nicht gleichmäßig abnimmt, sondern daß die Abnahme mit mehr oder minder stark ausgeprägten periodischen Schwankungen erfolgt, deren Amplitude aber abnimmt (vgl. etwa Fig. 5).

Die Formel (4) dient dazu, um k zu bestimmen. k tritt in der Formel einmal in der Exponentialfunktion auf, ein zweites Mal in dem Hilfswinkel ψ. Die Gleichung läßt sich daher nicht nach k auflösen, man muß Näherungsmethoden anwenden. Da in den meisten praktischen Fällen die Exponentialfunktion die Hauptrolle spielt, dagegen ψ numerisch von geringerer Bedeutung ist, so bekommt man eine gute Rekursionsformel, indem man nach der Exponentialfunktion auflöst.

$$\left(e^{2\pi k\frac{d}{\lambda}} - Re^{-2\pi k\frac{d}{\lambda}}\right)^2 = \frac{(1-R)^2 + 4R\sin^2\psi}{D} - 4R\sin^2(\alpha+\psi). \quad (5)$$

Diese Formel kann man für die numerische Rechnung oft wesentlich vereinfachen. Wenn man das Quadrat der linken Klammer ausrechnet, kann

man meist das dritte Glied $R^2 e^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}$ vernachlässigen neben den beiden ersten. Man erhält also

$$e^{4\pi k\frac{d}{\lambda}} = \frac{(1-R)^2 + 4R\sin^2\psi}{D} + 2R - 4R\sin^2(\alpha+\psi). \qquad (6)$$

Ferner kann man mitunter für das Interferenzglied $\sin^2(\alpha+\psi)$ einen mittleren Wert $\frac{1}{2}$ ansetzen, dann fallen die beiden letzten Glieder fort. Ebenso kann man häufig $4R\sin^2\psi$ vernachlässigen neben $(1-R)^2$, dann bleibt schließlich die bekannte einfache Formel

$$e^{4\pi k\frac{d}{\lambda}} = \frac{(1-R)^2}{D} = 10^{5{,}457\,k\frac{d}{\lambda}}. \qquad (7)$$

Mit welcher der Näherungsformeln man im einzelnen Falle arbeiten darf, muß also erst durch eine Diskussion der Größenbeziehungen ermittelt werden.

II. Teil. Die Einzelmessungen.

Die langwelligste Messung des Reflexionsvermögens stammt von Rubens*. Er findet, $R = 17{,}9\%$, für λ etwa $300\,\mu$. Aus der zu 5,82 angenommenen Dielektrizitätskonstanten berechnet er $R_\infty = 17{,}2\%$. Aus dem ersten Gliede der Formel (3a) ergibt sich somit $n = 2{,}47$ für λ etwa $300\,\mu$. k ist kleiner als 0,1 für diese langen Wellen und kann daher in Formel (3a) vernachlässigt werden.

Die langwelligsten Durchlässigkeitsmessungen sind von E. F. Nichols und J. D. Tear**. Ihre Resultate sind in Tabelle 1 angegeben. Die Messungen wurden an einer Platte von 4,9 mm Dicke ausgeführt. Die Werte von k in der Tabelle sind nach Formel (7) berechnet. Die Benutzung dieser einfachen Formel dürfte gerechtfertigt sein, da deutliche Interferenzeffekte nicht zu erwarten sind, weil die Platte zu dick und die benutzte Strahlung wohl einen ziemlich breiten Spektralbereich umfaßt. Ferner ist ψ so klein, daß es vernachlässigt werden kann. Eine weitere Angabe von k ist in der Arbeit von Rubens und Hertz*** enthalten.

Tabelle 1.

λ	D	k
$324\,\mu$	0,15	0,0079
420	0,17	0,0094
1300	0,61	0,0020

* Berl. Ber. 1915, S. 10.
** Astrophys. Journ. **61**, 36, 1925.
*** Berl. Ber. 1912, S. 273.

Sie finden durch Messung an einer Platte von 0,60 mm Dicke den Wert $k = 0{,}029$ für etwa 300 μ. Dieser Wert stimmt mit denen von Nichols und Tear schlecht überein. Weitere Messungen in diesem Spektralbereich wären erwünscht.

Messungen mit den Reststrahlen von Tl J (152 μ), Tl Br (117 μ), K J (94 μ) *und* K Br (83 μ). Messungen des Reflexionsvermögens in diesem Bereich wurden von Rubens (l. c.) ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben. Es wurde mit Reststrahlen gearbeitet. Bei der verhältnismäßig geringen Änderung des Reflexionsvermögens in diesem

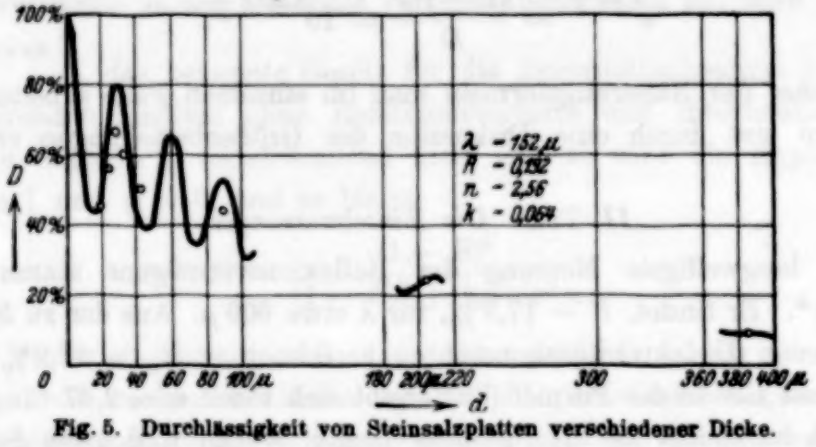


Fig. 5. Durchlässigkeit von Steinsalzplatten verschiedener Dicke.

Intervall dürfte die Homogenität der Reststrahlen genügen. Der Wert für 152 μ ist nicht von Rubens gemessen, sondern nur von mir interpoliert, da er für das Folgende gebraucht wird. Die n-Werte konnten wieder aus dem ersten Gliede der Formel (3a) berechnet werden, da die folgenden Messungen zeigen, daß k auch in diesem Spektralbereich den Wert 0,1 nicht wesentlich übersteigt.

Tabelle 2.

λ	R	n
152 μ	19,2 %	2,56
117	19,9	2,61
94	24,3	2,94
83	27,5	3,21

Durchlässigkeitsmessungen wurden in der vorliegenden Arbeit mit Reststrahlen von Tl J (152 μ) und K J (94 μ) ausgeführt. Zur Erzeugung der Tl J-Reststrahlen wurde die Strahlung eines Auerstrumpfes an 4 Tl J-Platten reflektiert, und ferner durch eine 11 mm dicke Platte aus kristallinem Quarz und durch dünnes schwarzes Seidenpapier gefiltert. Zum Unterbrechen

der Strahlung diente eine Steinsalzplatte (10 mm dick), der Ausschlag des Empfangsinstruments betrug etwa 3,8 mm. Durch eine Steinsalzplatte von 1,5 mm gingen etwa 1,5% hindurch, die als kurzwellige Verunreinigung anzusehen sind. In Fig. 5 sind die gemessenen Durchlässigkeiten einer Anzahl Steinsalzplatten als Funktion der Dicke der Platten durch Kreise markiert. Die ausgezogene Kurve gibt die Werte der Durchlässigkeit, wie sie sich nach Formel (4) berechnen. Dabei ist $n = 2{,}56$ gesetzt (vgl. Tabelle 2) und $k = 0{,}064$. Dieser Wert von k wurde durch Probieren ermittelt, und zwar so, daß die experimentell bestimmten Durchlässigkeitswerte der beiden dicksten Platten möglichst gut wiedergegeben werden. Die Kurve zeigt, was für starke Unterschiede der Durchlässigkeit infolge der Interferenz der mehrfach reflektierten Wellenzüge zu erwarten sind, wenn die Strahlung streng monochromatisch ist und aus ebenen Wellen besteht. Da die beiden letzteren Bedingungen bei den Experimenten nur wenig erfüllt sind, verschwinden die Interferenzeffekte sehr bald, wenn man zu größeren Schichtdicken übergeht. Die Messungen an den dünnsten Schichten zeigen deutlich den Interferenzeffekt. Mit zunehmender Dicke steigt zunächst die Durchlässigkeit, statt zu fallen. Wie man aus den Kurven erkennt, sind zur Berechnung von k nur die Messungen an den dicksten Schichten geeignet, wo der Interferenzeffekt keine merkliche Rolle mehr spielt, und die Schwächung der Strahlung wesentlich durch Extinktion in der Platte erfolgt.

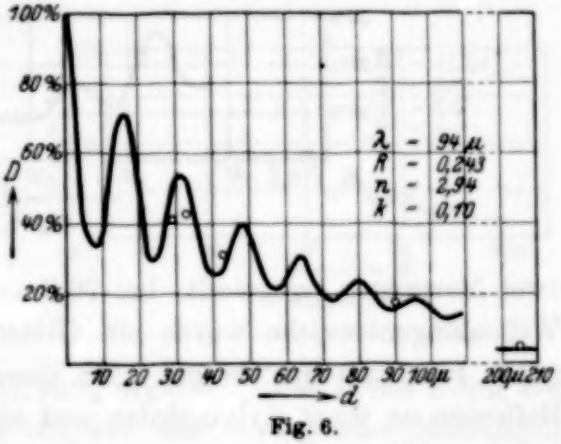


Fig. 6.

Es sei hier noch auf folgenden Punkt hingewiesen: Die Berechnung von n aus dem Reflexionsvermögen R ist zweideutig. n wurde nach Formel (3a) berechnet, würde man Formel (3b) anwenden, so ergäbe sich ein Wert für n kleiner als 1. Dieser n-Wert würde aber zu einer gänzlich anderen Lage der Interferenzminima in Fig. 5 führen. Sie würden viel weiter auseinanderliegen und der experimentell gefundene Anstieg der Durchlässigkeit mit wachsender Plattendicke wäre nicht verständlich.

In ganz analoger Weise wurde bei den Reststrahlen von KJ (94 μ) verfahren. Zur Erzeugung der Reststrahlen wurden 4 KJ-Platten benutzt. Die Größe der Ausschläge und der Reinheitsgrad der Strahlung waren

etwa der gleiche wie bei den Tl J-Reststrahlen. In Fig. 6 sind die Ergebnisse der Durchlässigkeitsmessungen an fünf verschieden dicken Steinsalzplatten dargestellt. Die ausgezogene Kurve ist wieder nach Formel (4) berechnet mit $n = 2{,}94$ und $k = 0{,}10$. Die Genauigkeit von k bei diesen beiden Reststrahlenmessungen möchte ich auf etwa 5 bis 10% schätzen.

Messungen mit dem Gitterspektrometer. Durchlässigkeitsmessungen bei 70 und 65 μ: Es wurde versucht, die Durchlässigkeit des Steinsalzes bis möglichst dicht an die Stelle der Eigenschwingung hin zu verfolgen. Die Schwierigkeiten wachsen sehr rasch an, da nicht nur die Absorptions-, sondern auch die Reflexionsverluste sehr groß werden. Hier seien noch

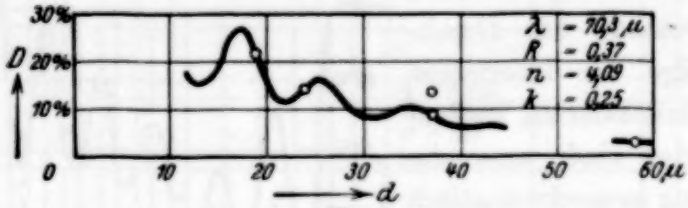


Fig. 7.

zwei Messungen mitgeteilt, bei 70,3 und 65,3 μ. Zur Aussonderung der Wellenlängenbereiche wurde ein Gitter mit 0,8 mm Gitterkonstante benutzt, bei 3 mm Spaltbreite. Zur Vorzerlegung der Strahlung diente eine Reflexion an einer Sylvinplatte und ein Quarzfenster von 0,4 mm Dicke vor dem Mikroradiometer. Zum Unterbrechen der Strahlung wurde eine Flußspatklappe verwandt. In Fig. 7 und 8 sind die Resultate mitgeteilt, analog wie in Fig. 5 und 6. Die benutzten Werte des Reflexionsvermögens sind den im folgenden mitgeteilten Messungen entnommen. Die angegebenen Werte von k dürften nur auf etwa 10 bis 20% genau sein. Es liegt dies an den sehr kleinen Ausschlägen, mit denen gearbeitet werden mußte, und die erst durch sehr häufige Wiederholung einigermaßen sichere Mittelwerte ergaben. Es kam hinzu, daß in der Apparatur nach Beendigung dieser Messungsgruppe ein Fehler gefunden wurde, der die Strahlungsintensität verringert hatte, ohne allerdings die Reinheit der Strahlung zu stören. Bei einer Wiederholung der Messungen würden sich hier also zuverlässigere Resultate gewinnen lassen.

Messungen des Reflexionsvermögens von 46 bis 71 μ. In Fig. 9 sind die Ergebnisse der Messungen als Kreuze eingetragen. Die Messungen von 57 bis 71 μ wurden im wesentlichen mit dem gleichen apparativen Aufbau wie die vorher mitgeteilten Durchlässigkeitsmessungen ausgeführt, also mit einem 0,8 mm-Gitter. Bei den anschließenden Messungen von 46 bis 54 μ wurde ein 0,4 mm-Gitter verwandt, Spaltbreite 2,7 mm, zur

Vorzerlegung der Strahlung Reflexion an zwei Steinsalzplatten. Die Breite der Spalte in Wellenlängen sind unter den Kurven eingetragen. Die beiden Meßpunkte bei 44 und 45 μ sind der folgenden Meßreihe entnommen und hier nur zur Vervollständigung des Bildes eingetragen. Die zwei Kreise bei 52 und 63 μ sind Resultate von Messungen, die Rubens mit Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin ausgeführt hat. Der Wert bei 63 μ stimmt sehr gut mit den neuen Messungen überein. Der Grund für diese Übereinstimmung trotz der verschiedenen Breite der verwandten Spektralbereiche dürfte darin liegen, daß das Reflexionsvermögen in der Umgebung von 63 μ sehr gleichmäßig ansteigt. Daß umgekehrt der mit Reststrahlen bei 52 μ gewonnene Wert tiefer liegt als der Wert bei den Gittermessungen, ist aus der spektralen Breite der Reststrahlen zu verstehen. Ganz der gleiche Unterschied zeigt sich übrigens beim KCl, wo Rubens mit Sylvinreststrahlen ein Reflexionsvermögen von 80% findet, während die Gittermessungen (im folgenden mitgeteilt) 90% ergeben. Die breite Form des Maximums zeigt, daß es schwierig ist, aus den vorliegenden Messungen die genaue Lage des Maximums zu entnehmen. Käme es einem hierauf besonders an, so wäre es günstiger, die Reflexion an zwei Steinsalzplatten zu messen, also R^2. Die Werte der optischen Konstanten lassen sich leider im Gebiet des Maximums nicht berechnen, da es bisher nicht gelungen ist, genügend dünne Platten herzustellen, um Durchlässigkeitsmessungen zu machen, doch kann man natürlich umgekehrt die Richtigkeit einer Dispersionsformel an den vorliegenden Messungen des Reflexionsvermögens prüfen.

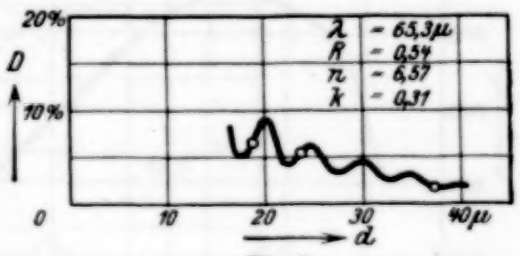


Fig. 8.

Messungen des Reflexionsvermögens von 35 bis 47 μ. Gerade dieser Spektralbereich, in dem sich eine überraschende Anomalie im optischen Verhalten des Steinsalzes zeigte, wurde erst im Verlauf der Messungen zugänglich, als nämlich aus der Untersuchung des Ramaneffektes des kristallinen Quarzes sich ergab, daß dieser Stoff in der Gegend von 39 μ eine ausgesprochene Stelle selektiver Absorption besitzt, die bisher nicht bekannt war und erst auf die Prognose des Ramaneffektes hin gefunden wurde. Man darf also beim Arbeiten in diesem Gebiet keinen Quarz im Strahlengang haben, was zu besonderer Vorsicht gegenüber kurzwelligen Verunreinigungen der Strahlung nötigt. Die vorliegenden Messungen wurden

mit einem 0,3 mm-Gitter und 2,7 mm Spaltbreite ausgeführt. Zur Beseitigung der kurzwelligen Strahlung war vor dem Mikroradiometer ein Paraffinfenster von etwa 2 mm Dicke, ferner vor dem Eintrittsspalt ein dünnes Rußfilter angebracht. Zum Unterbrechen der Strahlung diente eine kompensierte Klappe von 1 mm Steinsalz. Ferner wurde die Strahlung an zwei Strontianitplatten reflektiert, die in dem vorliegenden Spektralbereich Reststrahlen ergeben. Durch diese Maßnahmen war die kurzwellige Strahlung so weit beseitigt, daß sich beim Einstellen des Spektrometers auf das Zentralbild (Spektrum nullter Ordnung) eine Strahlung ergab, die nur zu etwa 1% durch eine 190 μ dicke Steinsalzplatte hindurchging.

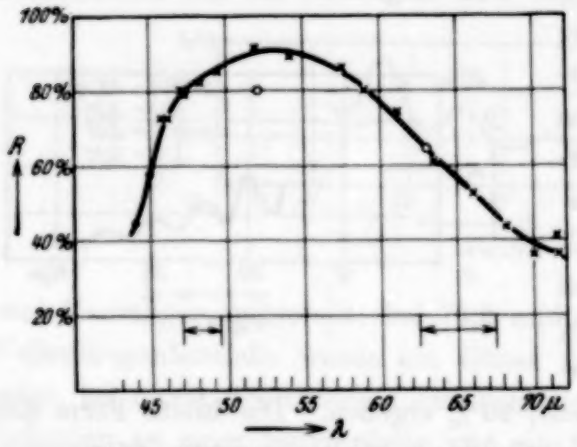


Fig. 9. Reflexionsvermögen des Steinsalzes.

Die Ergebnisse der Messung sind in Fig. 10a dargestellt. Es zeigt sich die überraschende Erscheinung, daß das Reflexionsvermögen nicht gleichmäßig nach kürzeren Wellen hin abfällt, sondern nach Durchlaufen eines flachen Minimums nochmals etwas ansteigt und erst nach diesem sekundären Maximum absinkt. Vgl. auch die Darstellung in Fig. 1. In Fig. 10b sind die Ausschläge A des Mikroradiometers als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Die oberen Kurven ergaben sich durch Reflexion der Strahlung an einem Silberspiegel, die unteren bei Reflexion an einer Steinsalzplatte. Durch Division zugehöriger Werte der beiden Kurven ergibt sich das Reflexionsvermögen, wie es in Fig. 10a dargestellt ist. Die starken Einsenkungen in den Kurven der Fig. 10b sind durch Stellen selektiver Absorption des Wasserdampfes der Zimmerluft bedingt (Rotationsspektrum des H_2O)*. Sie sind noch so ausgeprägt, trotzdem die ganze Apparatur in einen großen Blechkasten eingebaut war, indem die Luft mit P_2O_5 getrocknet wurde. Der Einfluß dieser Wasserdampfabsorption fällt natürlich in erster Näherung bei der Bestimmung des

* Vgl. die früheren Kurven, ZS. f. Phys. **34**, 234, 1925. Die Kurven sind in dem Buche von Schaefer u. Matossi über Ultrarotspektroskopie zum Abdruck gelangt. Die Einsenkungen rühren aber nicht von HCl-Absorption her, wie dort im Text angegeben wird, sondern sind die Reste der Wasserdampfabsorption. Die HCl-Absorption ergab viel schärfere und tiefere Einsenkungen.

Reflexionsvermögens heraus, doch bleibt ein geringer Sekundäreinfluß infolge der endlichen Breite der Spektrometerspalte übrig. Auf die Frage, ob das Nebenmaximum hierdurch vorgetäuscht sein kann, möchte ich erst nach der Besprechung weiterer Messungen eingehen. In das vorliegende Spektralintervall fällt keine frühere Messung des Reflexionsvermögens mittels Reststrahlen. Die nächstgelegene ist wieder eine von Rubens

Fig. 10a. Reflexionsvermögen des Steinsalzes.

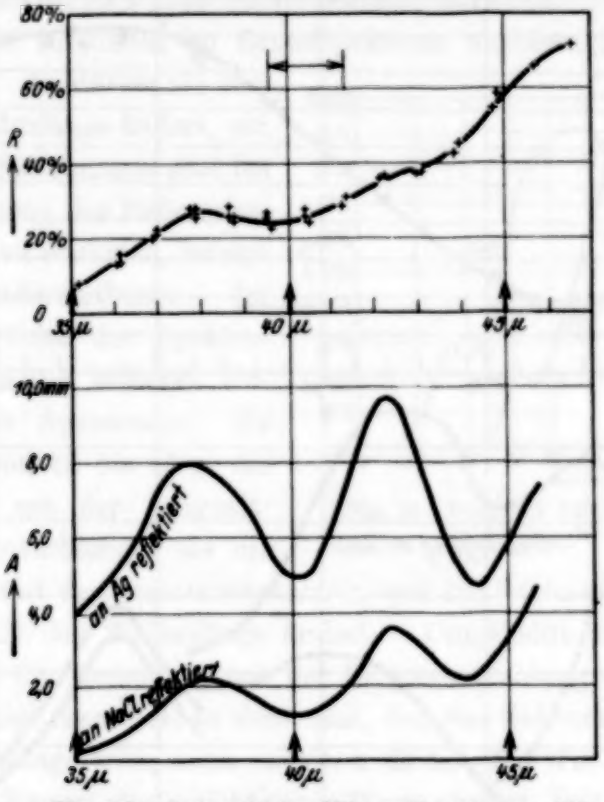


Fig. 10b. Dazugehörige Mikroradiometerausschläge.

mit Flußspatreststrahlen bei 33 μ ausgeführte, die eine Reflexion von 1,7% ergeben hat. Dieser Wert läßt sich durch eine zwanglose Extrapolation des Kurvenzuges in Fig. 10a erreichen.

Im folgenden werden einige Messungen über das Reflexionsvermögen des Sylvins (KCl) mitgeteilt, die zeigen, daß auch bei diesem Material eine ganz entsprechende Anomalie im Reflexionsvermögen auftritt.

Messungen des Reflexionsvermögens des Sylvins im Gebiet von 42 bis 70 μ. Das Reflexionsvermögen wurde an einer Platte aus reinem synthetischen Sylvin durchgeführt, dessen Überlassung ich Herrn Prof. Pohl in Göttingen verdanke. Als Gitter wurde ein 0,4 mm-Gitter benutzt. Vor dem Mikroradiometer war eine 0,8 mm dicke Platte aus kristallinem Quarz,

vor dem Eintrittsspalt ein ziemlich dünnes Rußfilter. Zum Unterbrechen der Strahlung diente eine kompensierte Platte aus Flußspat. Zur Vorzerlegung wurde die Strahlung für die Messungen im Bereich von 42 bis 50 μ an zwei Aragonitplatten, für den Bereich von 42 bis 59 μ an zwei Steinsalzplatten, für den Bereich von 59 bis 70 μ an zwei Sylvinplatten reflektiert. Mit diesen Mitteln wurde das kurzwellige Ultrarot

Fig. 11a. Reflexionsvermögen des Sylvins.

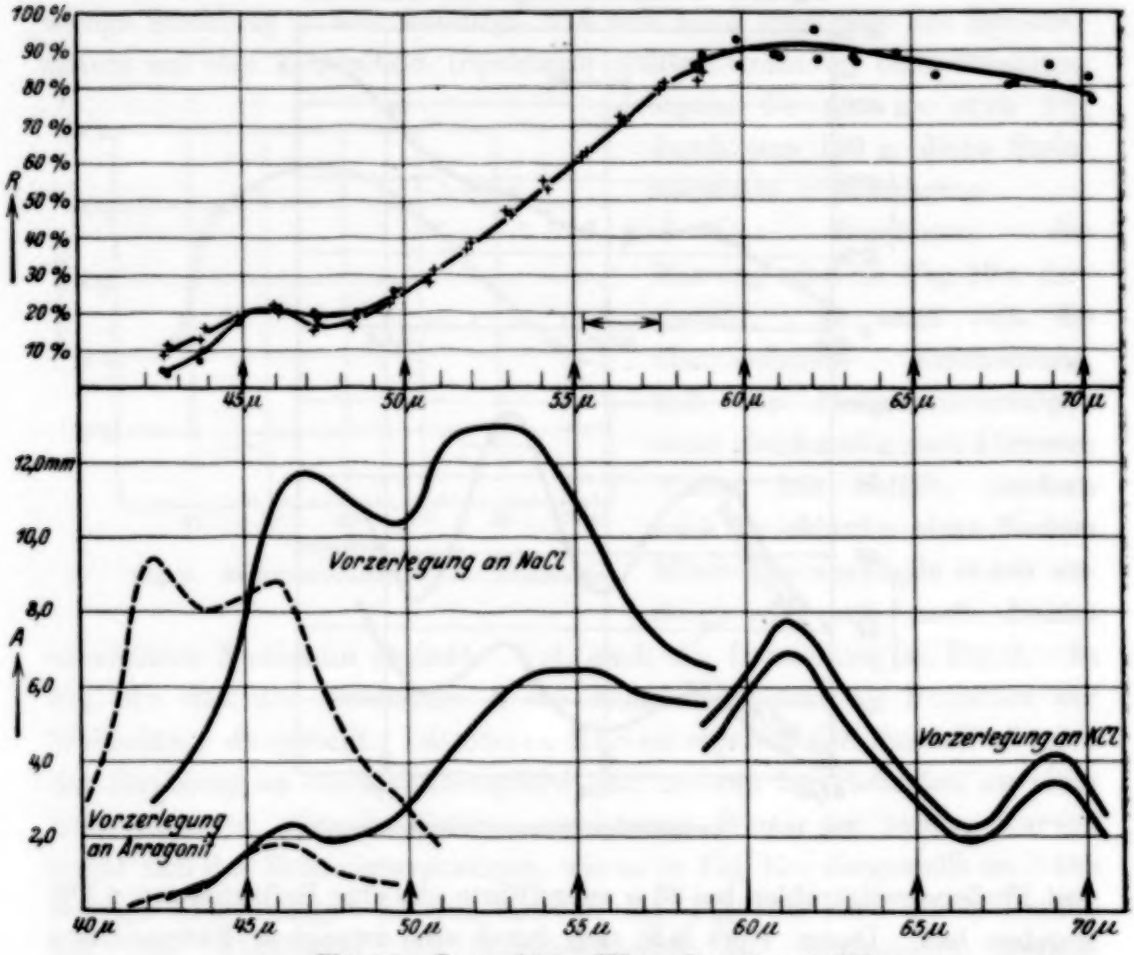


Fig. 11b. Dazugehörige Mikroradiometerausschläge.

so weit beseitigt, daß beim Einstellen des Spektrometers auf das Zentralbild sich eine Strahlung ergab, die nur zu etwa 3% durch eine 58 μ dicke Steinsalzplatte ging. In Fig. 11a und b sind die Ergebnisse der Messungen analog wie in Fig. 10a und b dargestellt. In Fig. 11a beziehen sich die durch Punkte eingetragenen Werte im Gebiet von 42 bis 50 μ auf die Messungen mit den an Aragonit gefilterten Strahlen, die Kreuze im Gebiet von 42 bis 59 μ auf die an Steinsalz gefilterte Strahlung und die Punkte im Gebiet von 59 bis 70 μ auf die an Sylvin gefilterte Strahlung. Die

Kurven in Fig. 11b geben die Ausschläge des Mikroradiometers, und zwar die obere Kurve bei Reflexion am Silberspiegel, die untere Kurve bei Reflexion an der Sylvinplatte. Fig. 11a zeigt das Auftreten des Nebenmaximums bei Sylvin, das um einige Prozent niedriger liegt als beim Steinsalz und um etwa 8 μ nach längeren Wellen verschoben ist. Die Kurven in Fig. 11b sollen zeigen, welchen Einfluß es auf den errechneten Wert des Reflexionsvermögens hat, wenn die Intensitätsverteilung im Grundspektrum besonders starke Schwankungen aufweist. Das günstigste wäre es, wenn die Intensität im Grundspektrum unabhängig von der Wellenlänge wäre. Je stärker sie sich mit der Wellenlänge ändert, um so stärkere Fälschungen sind bei der Berechnung des Reflexionsvermögens zu erwarten, infolge des Sekundäreinflusses der endlichen Breite der Spektrometerspalte und etwaiger Unreinheit des Spektrums. Es sind also von 42 bis 46 μ die Messungen mit der Aragonitstrahlung zuverlässiger als die Messungen mit der Steinsalzstrahlung, weil bei letzterer sich die Intensität zu stark mit der Wellenlänge ändert. Umgekehrt sind im Gebiet von 46 bis 50 μ die Messungen mit der Steinsalzstrahlung die zuverlässigeren. Berücksichtigt man dies, so sieht man, daß das Nebenmaximum wesentlich deutlicher zutage tritt, wenn man von 42 bis 46 μ die Punkte und von 46 bis 50 μ die Kreuze als die richtigeren Werte ansetzt. Das Nebenmaximum ist also nicht vorgetäuscht durch mangelhafte spektrale Zerlegung oder sekundäre Einflüsse der endlichen Spaltbreite. Ferner wird es durch diese Messungen am reinen Sylvin höchst unwahrscheinlich gemacht, daß irgendwelche Verunreinigungen diese Nebenmaxima herrufen.

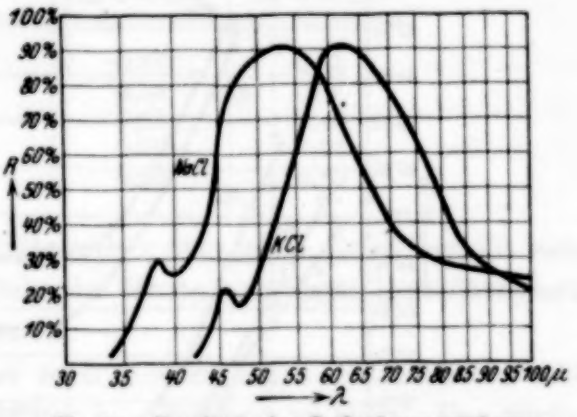


Fig. 12. Vergleich des Reflexionsvermögens von Steinsalz und Sylvin.

In Fig. 12 sind nochmals die Kurven des Reflexionsvermögens von NaCl und KCl nebeneinander gezeichnet, um zu zeigen, wie sehr der Kurvenverlauf gleichartig ist.

Analog zu dem bei Steinsalz gefundenen Nebenmaximum der Reflexionskurve zeigen auch die Durchlässigkeitskurven im gleichen Spektralbereich Anomalien.

Durchlässigkeitsmessungen im Gebiet von 35 bis 46 μ. Es wurden fünf Steinsalzplatten untersucht, zwei von 8 μ Dicke, die sich aber merklich

verschieden verhielten, und je eine von 14, 19 und 24 μ. Das Spektrometer war mit dem 0,4 mm-Gitter ausgestattet, die Spaltbreite betrug 2,5 mm. Vor dem Mikroradiometer war eine 2 mm-Paraffinplatte, vor dem Eintrittsspalt ein Rußfilter. Zum Unterbrechen der Strahlung diente eine 1,3 mm dicke Sylvinplatte. Ferner wurde die Strahlung an einer Strontianitplatte reflektiert. Bei einer späteren Gelegenheit wurden auch noch einige Messungen wiederholt unter Verwendung von zwei Strontianitplatten zur Vorzerlegung und dem 0,3 mm-Gitter. Es ergaben sich aber

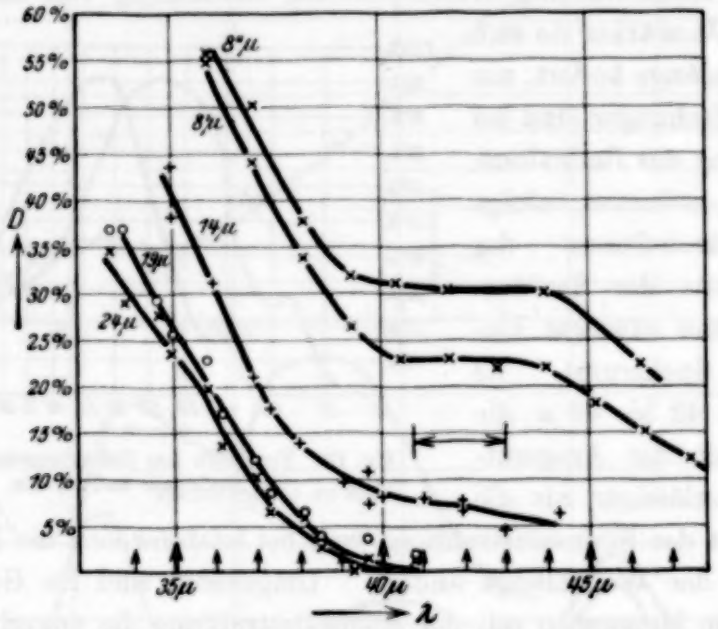


Fig. 13. Durchlässigkeiten von Steinsalzplattten verschiedener Dicke.

keine wesentlich anderen Resultate. Die Ergebnisse der Durchlässigkeitsmessungen sind in Fig. 13 dargestellt. Es tritt hier in dem allgemeinen Abfall der Kurven nach längeren Wellen hin eine sehr deutliche Unterbrechung auf, die ihrer Lage nach mit dem Nebenmaximum der Reflexionskurve übereinstimmt.

Berechnung der optischen Konstanten für das Gebiet 35 bis 46 μ. Aus den vorliegenden Durchlässigkeitsmessungen in Verbindung mit der vorher mitgeteilten Reflexionsmessung lassen sich die beiden optischen Konstanten n und k berechnen. Es wurden Formel (6) und (3b) benutzt. Für n muß hier der Wert kleiner als 1 gewählt werden, da sich nur dann Werte von k ergeben, die keine systematische Abhängigkeit von der Dicke der Platte aufweisen. Ein Beispiel möge dies erläutern. Für $\lambda = 38\,\mu$ wurde $R = 0{,}27$ gefunden. Dieser Wert führt entweder zu $n = 3{,}14$, wobei $k = 0{,}3$ als erste Näherung angenommen ist, oder zu $n = 0{,}40$, wobei

$k = 0{,}50$ als erste Näherung angenommen ist. Rechnet man aus den gefundenen Durchlässigkeitswerten bei 38 μ die Werte von k nach Formel (6) aus, so findet man die in der Tabelle 3 angegebenen Werte. Man sieht, daß nur mit dem Wert n kleiner als 1 sich k innerhalb der Fehlergrenzen als unabhängig von der Plattendicke D ergibt, daß dagegen mit n größer als 1 besonders die mit den dünnen Platten gewonnenen Werte ganz herausfallen.

Tabelle 3.

d	D	k für $n = 3{,}14$	k für $n = 0{,}40$
24 μ	0,045	0,32	0,43
19	0,06	0,38	0,49
14	0,14	0,28	0,49
8′	0,345	0,09	0,53
8″	0,38	0,04	0,50

In der Tabelle 4 sind die Werte von k angegeben, dabei bezieht sich der Zahlenindex am k auf die Dicke der Platte, aus deren Durchlässigkeit der betreffende k-Wert berechnet ist.

Die Werte von k zeigen hier noch gewisse kleine systematische Abweichungen. Z. B. sind die Werte von k_{24} alle etwas zu klein. Das dürfte sich durch eine ungenaue Bestimmung der Plattendicke d erklären. Man bekommt nämlich aus Formel (6) im wesentlichen als Resultat das Produkt $d \cdot k$. Ein Fehler in d gibt daher einen systematischen Fehler in k. Nimmt man z. B. an, daß die 24 μ-Platte in Wirklichkeit 22 μ dick war, so verschwinden praktisch alle systematischen Abweichungen dieser Reihe. Das gleiche gilt für die beiden mit 8′ und 8″ bezeichneten Platten. In Fig. 14 ist noch einmal die Durchlässigkeit als Funktion der Plattendicke nach Formel (4) für die Wellenlänge 37 und 43 μ berechnet, die Beobachtungen sind als Kreise eingezeichnet. Die Figur zeigt deutlich, welche kleinen Fehler in der Plattendicke genügen, um die Abweichungen der Meßpunkte von der Kurve zu erklären. Maxima und Minima treten in

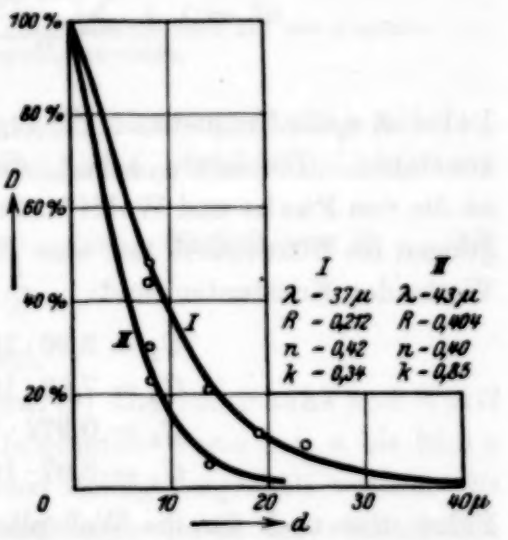


Fig. 14. Durchlässigkeit von Steinsalzplatten in Abhängigkeit von der Plattendicke.

Tabelle 4.

λ	k_{24}	k_{19}	k_{14}	k_8'	k_8''	Wahrscheinlichster Wert von	
						k	n
35 μ	0,16	0,19	0,16	—	—	0,17	0,64
36	0,20	0,22	0,22	0,23	0,22	0,22	0,50
37	0,29	0,34	0,34	0,36	0,33	0,34	0,42
38	0,43	0,49	0,49	0,53	0,50	0,50	0,40
39	0,55	0,70	0,60	0,65	0,59	0,60	0,47
40	—	—	0,68	0,75	0,64	0,68	0,52
41	—	—	0,70	0,77	0,65	0,70	0,48
43	—	—	0,86	0,91	0,78	0,85	0,40
46	—	—	—	1,28	1,07	1,17	0,20

diesen Kurven nicht auf, da die Strahlung in der Platte schon durch Extinktion vernichtet ist, ehe sie auch nur um einen Bruchteil einer Wellenlänge vorwärts gedrungen ist.

III. Teil.

Darstellung der optischen Konstanten mit Hilfe der Dispersionstheorie.

Der Verlauf des Brechungsindex läßt sich vom Ultraviolett bis ins Ultrarot (22,8 μ) darstellen durch eine Formel der Gestalt

$$n^2 = 1 + \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2} = 1 + \sum_i \frac{\frac{1}{c^2} C_i}{\frac{1}{\lambda_i^2} - \frac{1}{\lambda^2}}. \qquad (8)$$

Dabei ist ν_i die Frequenz der i^{ten} Eigenschwingung und C_i deren Intensitätskonstante. Die letzte Arbeit, die sich hiermit ausführlich beschäftigt, ist die von Fuchs und Wolff* . Diese Verfasser nehmen drei Eigenschwingungen im Ultraviolett und eine Eigenschwingung im Ultraroten an. Die Werte der Konstanten sind:

$$C_1 = 3{,}90 \cdot 10^{30}, \quad \lambda_1 = 347 \text{ Å},$$
$$C_2 = 7{,}68 \cdot 10^{30}, \quad \lambda_2 = 1085 \text{ Å},$$
$$C_3 = 0{,}972 \cdot 10^{30}, \quad \lambda_3 = 1584 \text{ Å},$$
$$C_4 = 8{,}37 \cdot 10^{25}, \quad \lambda_4 = 61{,}67\ \mu.$$

Führt man noch für die Wellenlängen 10^{-4} cm $= 1\ \mu$ als Längeneinheit ein, so ergibt sich also

$$n^2 = 1 + \frac{43{,}33}{830{,}5 - \frac{1}{\lambda^2}} + \frac{85{,}33}{84{,}95 - \frac{1}{\lambda^2}} + \frac{10{,}8}{39{,}86 - \frac{1}{\lambda^2}} + \frac{9{,}30 \cdot 10^{-4}}{2{,}629 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{\lambda^2}}. \qquad (9)$$

* ZS. f. Phys. 46, 506, 1928.

Rechnet man die Glieder der Dispersionsformel aus, so findet man, daß das ultrarote Glied [das letzte in Formel (9)] erst für Wellen länger als etwa 2 μ einen merklichen Beitrag liefert und für größere Wellen immer bedeutungsvoller wird. Umgekehrt wird die Änderung der drei ultravioletten Glieder immer geringer, wenn man im Ultraroten zu längeren Wellen übergeht. Für alle Werte $\lambda > 14\,\mu$ geben sie zusammen den praktisch konstanten Betrag 1,3276, aber auch schon bei 5 μ haben sie

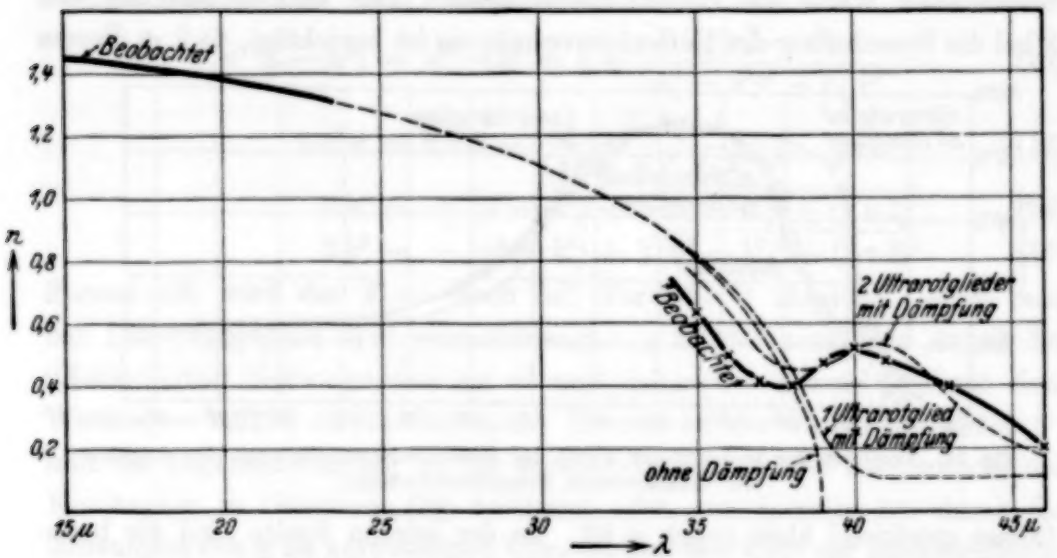


Fig. 15. Vergleich der beobachteten Werte des Brechungsindex mit den Angaben der verschiedenen Dispersionsformeln.

zusammen den nahezu gleichen Wert 1,3283. Für alle Werte $\lambda > 14\,\mu$ kann man daher die Formel (9) in der einfacheren Form schreiben:

$$n^2 = 2{,}3276 + \frac{9{,}30 \cdot 10^{-4}}{2{,}629 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{\lambda^2}} \quad (\mu \text{ als Einheit von } \lambda). \qquad (10)$$

Für $\lambda = \infty$ ergibt sich $n_\infty^2 = \varepsilon = 5{,}865$.

Die Konstanten der Dispersionsformel (9) sind von Fuchs und Wolff so bestimmt worden, daß die damals bekannten Werte von n bis 22,3 μ und die Dielektrizitätskonstante möglichst richtig dargestellt werden. Es ist von Interesse, inwieweit diese Formel auch die in der vorliegenden Arbeit neu gefundenen Werte von n in größerer Nähe der ultraroten Eigenschwingung wiedergibt. Fig. 15 zeigt den Vergleich für n bis in die Gegend von 40 μ*. Bei der Beurteilung dieser Kurven muß man berücksichtigen, daß die n-Werte bis 22,3 μ so genau bestimmt sind, daß Meßfehler bei

* Die Kurve ist bezeichnet „ohne Dämpfung".

der vorliegenden Art der graphischen Darstellung überhaupt nicht in Erscheinung treten, daß dagegen bei den Werten von 35 μ ab wohl noch mit einer Unsicherheit von $\pm$ 10% gerechnet werden muß. Trotz dieser Unsicherheit sieht man klar die Art der Abweichung.

Interessanter sind die Ergebnisse auf der langwelligen Seite. In Tabelle 5 sind in der zweiten Spalte die nach Formel (10) berechneten n-Werte eingetragen und daneben die mit der Formel $R = [(n-1)/(n+1)]^2$ berechneten Werte des Reflexionsvermögens. Die Vernachlässigung von k bei der Berechnung des Reflexionsvermögens ist berechtigt, da k in diesem

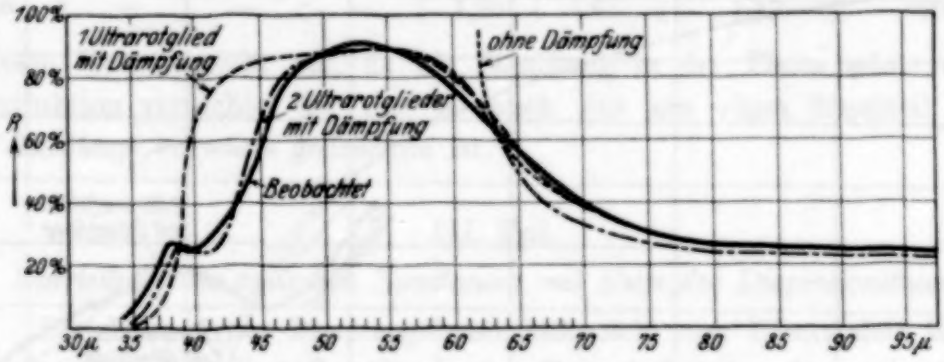


Fig. 16. Vergleich der beobachteten Werte des Reflexionsvermögens mit den Angaben der verschiedenen Dispersionsformeln.

Gebiet genügend klein gegen n ist. In der letzten Spalte sind die beobachteten Werte von R eingetragen, die bis 70 μ eine volle Übereinstimmung mit den berechneten Werten zeigen. Erst bei 65 μ macht sich eine systematische Abweichung bemerkbar. Wegen des weiteren Verlaufes vergleiche man die graphische Darstellung in Fig. 16*.

Tabelle

λ	$n_{ber.}$	$R_{ber.}$	$R_{beob.}$
300 μ	2,454	17,7 %	17,9 %
117	2,688	20,9	19,9
94	2,922	24,0	24.3
83	3,198	27,4	27,5
70	4,259	38,4	39,0
65	6,149	51,9	56,5

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die einfache Dispersionsformel ohne Dämpfungsglied auf der langwelligen Seite der Eigenschwingung alles leistet, was von ihr zu erwarten ist, dagegen treten auf der kurzwelligen Seite systematische Abweichungen auf, die im offenbaren Zusammenhang mit dem Nebenreflexionsmaximum stehen.

* Die Kurve ist bezeichnet „ohne Dämpfung".

Eine weitergehende Übereinstimmung zwischen Messung und Formel ist erst zu erwarten, wenn man in der Dispersionsformel noch ein Dämpfungsglied hinzunimmt und damit gleichzeitig die Extinktion berücksichtigt. Nach der Dispersionstheorie soll in Verallgemeinerung der Formel (10) im Ultraroten folgende Formel gelten:

$$n^2(1-i\varkappa)^2 = q + \frac{C_4}{\nu_4^2 - \nu^2 + i b_4 \nu} \tag{11}$$

oder in Realteil und Imaginärteil zerlegt

$$n^2(1-\varkappa^2) = n^2 - k^2 = q + \frac{C_4(\nu_4^2 - \nu^2)}{(\nu_4^2 - \nu^2)^2 + b_4^2 \nu^2}, \tag{12}$$

$$2n^2\varkappa = 2nk = \frac{C_4 b_4 \nu}{(\nu_4^2 - \nu)^2 + b_4^2 \nu^2}, \tag{13}$$

$$2n^2 = +(n^2 - k^2) + \sqrt{(n^2 - k^2)^2 + (2nk)^2}, \tag{14}$$

$$2k^2 = -(n^2 - k^2) + \sqrt{(n^2 - k^2)^2 + (2nk)^2}. \tag{15}$$

Formel (12) wird der Form nach mit Formel (10) identisch, wenn man das Dämpfungsglied $b_4^2\nu^2$ vernachlässigt. q ist der konstante Anteil der ultravioletten Schwingungen an n^2 und daher aus Formel (10) mit dem Werte $q = 2{,}3276$ zu übernehmen. Ebenso ist der Intensitätsfaktor C_4 und die Eigenschwingung ν_4 im wesentlichen durch die Zahlenwerte der Konstanten in Gleichung (10) bestimmt oder, was dasselbe ist, durch die Messungen von n im kurzwelligen Ultrarot und den Wert der Dielektrizitätskonstante. Frei verfügbar ist nun noch die Dämpfungskonstante b_4. Allein durch die richtige Wahl dieser einen Konstanten soll nun der ganze Verlauf von k und die Gestalt der Reflexionskurve in der Umgebung der Eigenschwingung richtig wiedergegeben werden. Das bedeutet eine sehr weitgehende Prüfung der Leistungsfähigkeit der Dispersionsformel. Allerdings wird man sich von vornherein darüber klar sein müssen, daß das experimentell gefundene Nebenmaximum des Reflexionsvermögens auch von der Dispersionsformel (11) nicht wiedergegeben werden kann, weil sie bekanntlich immer nur zu einem Reflexionsmaximum führt. Doch ist dieses zweite Maximum klein im Vergleich zum ersten und man darf erwarten, daß es nur in seiner näheren Umgebung zu stärkeren Abweichungen zwischen den Messungen und den Rechnungen nach Formel (11) Anlaß geben wird.

Durch Probieren wurden folgende Werte der Konstanten als geeignet gefunden:

$$q = 2{,}3276,$$
$$\nu_4 = 4{,}819 \cdot 10^{12},$$
$$\lambda_4 = 62{,}26\,\mu,$$
$$C_4 = 3{,}6048 \cdot \nu_4^2 = 8{,}370 \cdot 10^{25},$$
$$b_4 = \sqrt{0{,}002} \cdot \nu_4 = 2{,}155 \cdot 10^{11}.$$

Zunächst muß gezeigt werden, daß diese Formel mit Dämpfungsglied die Werte von n im Gebiet von 2 bis 22,3 μ ebenso gut wiedergibt, wie es die Formel ohne Dämpfungsglied tut. Zu dem Zweck wurde aus Formel (9) die folgende Größe:

$$n^2_{\text{beob.}} - 1 - \frac{43{,}33}{830{,}5 - \frac{1}{\lambda^2}} - \frac{85{,}33}{84{,}95 - \frac{1}{\lambda^2}} - \frac{10{,}8}{39{,}86 - \frac{1}{\lambda^2}} = U(\lambda) \quad (16)$$

für die Wellenlängen 2 bis 22,3 μ berechnet. Unter der Annahme, daß die Ultraviolettglieder richtig sind, kann $U(\lambda)$ als die empirisch gegebene Größe angesehen werden, die durch das Ultrarotglied im Gebiet von 2 bis 22,3 μ wiedergegeben werden muß. In Tabelle 6 sind die Werte von $U(\lambda)$

Tabelle 6.

λ	$n_{\text{beob.}}$	$U(\lambda)$	Ultrarotglied ohne Dämpfung	$\Delta \cdot 10^4$	Ultrarotglied mit Dämpfung	$\Delta \cdot 10^4$	2 Ultrarotglieder mit Dämpfung	$\Delta \cdot 10^4$
2,357 μ	1,5259	— 0,0026	— 0,0052	+ 26	— 0,0052	+ 26	— 0,0051	+ 25
5,009	1,5190	— 0,0209	— 0,0235	+ 26	— 0,0235	+ 26	— 0,0231	+ 22
7,661	1,5083	— 0,0530	— 0,0554	+ 24	— 0,0554	+ 24	— 0,0546	+ 16
10,018	1,4947	— 0,0937	— 0,0959	+ 22	— 0,0958	+ 21	— 0,0946	+ 9
12,965	1,4717	— 0,1619	— 0,1636	+ 17	— 0,1634	+ 15	— 0,1616	— 3
14,143	1,4605	— 0,1945	— 0,1964	+ 19	— 0,1961	+ 16	— 0,1942	— 3
15,911	1,4410	— 0,2511	— 0,2522	+ 11	— 0,2519	+ 8	— 0,2499	— 12
17,93	1,4150	— 0,3254	— 0,3266	+ 12	— 0,3259	+ 5	— 0,3244	— 10
20,57	1,3735	— 0,4411	— 0,4428	+ 17	— 0,4417	+ 6	— 0,4415	+ 4
22,30	1,3403	— 0,5312	— 0,5320	+ 8	— 0,5304	— 8	— 0,5322	+ 10

eingetragen. Daneben sind zuerst unter der Überschrift „Ultrarotglied ohne Dämpfung" nach Formel (10) die Werte von $\frac{9{,}80 \cdot 10^{-4}}{2{,}629 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{\lambda^2}}$ eingetragen und in der folgenden Spalte sind die verbleibenden Differenzen aufgeführt. In der nächsten Spalte sind unter der Überschrift „Ultrarotglied mit Dämpfung" nach Formel (12) die Werte von $\frac{C_4(\nu_4^2 - \nu^2)}{(\nu_4^2 - \nu^2)^2 + b_4^2 \nu^2}$ eingetragen. Nach Formel (12) gibt dies eigentlich $n^2 - k^2$, aber k^2 ist in diesem Gebiet noch so klein, daß es vernachlässigt werden kann. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten $U(\lambda)$ ist etwa die gleiche, wie bei dem Ultrarotglied ohne Dämpfung.

Für $\lambda = \infty$ ergibt sich $n^2_\infty = \varepsilon = 5{,}93$.

In Fig. 15 ist der weitere Verlauf von n bis 46 μ dargestellt*. Man sieht, daß die Werte von n, nach den Formeln mit Dämpfung und ohne Dämpfung berechnet, bis 38 μ noch sehr nahezu miteinander übereinstimmen. Für längere Wellen gehen dann die beiden Kurven auseinander. Aber die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten bleibt unbefriedigend (offenbar Einfluß des Nebenreflexionsmaximums). In Fig. 16 ist der Verlauf des Reflexionsvermögens dargestellt. Auf der Seite der langen Wellen ($\lambda > 65\ \mu$) ist der Verlauf praktisch der gleiche wie bei der Formel ohne

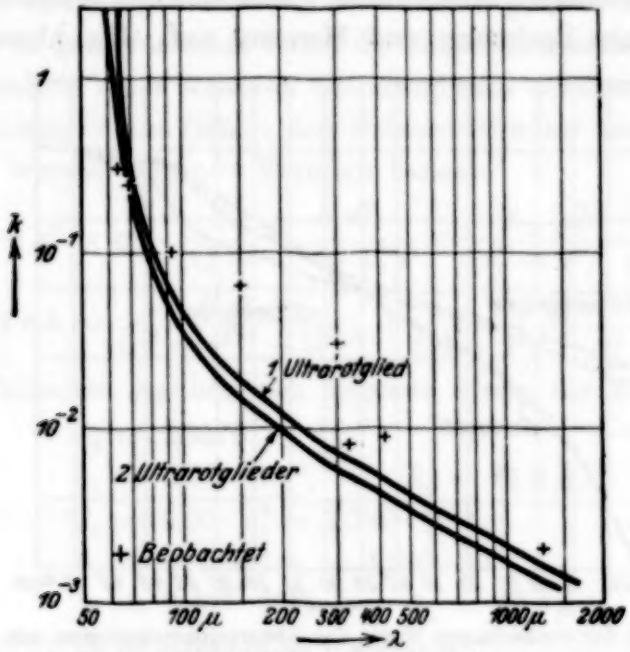


Fig. 17. Vergleich der beobachteten Werte des Absorptionsvermögens mit den Angaben der verschiedenen Dispersionsformeln.

Dämpfung und daher mit den Messungen in Übereinstimmung. Die Formel mit Dämpfung gibt aber auch das Maximum befriedigend wieder, was aber nicht besonders hoch zu werten ist, da die neu eingeführte Dämpfungskonstante b_4 im wesentlichen so gewählt wurde, daß Übereinstimmung beim Reflexionsmaximum erzielt wurde. (Die Untersuchungen von Havelock über die Dispersionsformel** geben hierzu bequeme Ansätze.) Der Abfall des Reflexionsvermögens nach kürzeren Wellen hin im Gebiet des Nebenreflexionsmaximums wird falsch dargestellt.

Wesentlicher ist die Prüfung des Verlaufes von k, wie sie in Fig. 17 und 18 dargestellt wird, weil, wie schon hervorgehoben, hier keine Konstante der Dispersionsformel mehr frei gewählt werden konnte. In Fig. 17,

* Die Kurve ist bezeichnet „Ein Ultrarotglied mit Dämpfung".
** Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 488, 1924.

auf der langwelligen Seite, streuen die Meßpunkte ziemlich stark, aber der Gesamteindruck ist wohl der, daß die berechnete Kurve im wesentlichen richtig ist. Sie könnte etwas höher liegen und weniger gekrümmt sein. Als erfreulich möchte ich hervorheben, daß der k-Wert bei $\lambda = 1{,}4$ mm gut wiedergegeben wird. Dagegen sind die Abweichungen der Werte bei $\lambda = 152\,\mu$ und $300\,\mu$ unzulässig groß. Im ganzen erscheint es wünschenswert, in dem Gebiet von 100 bis $300\,\mu$ noch genaueres experimentelles Material zu bekommen.

Auf der kurzwelligen Seite (Fig. 18) tritt eine starke systematische Abweichung zwischen Rechnung und Messung auf. Die Abweichungen im

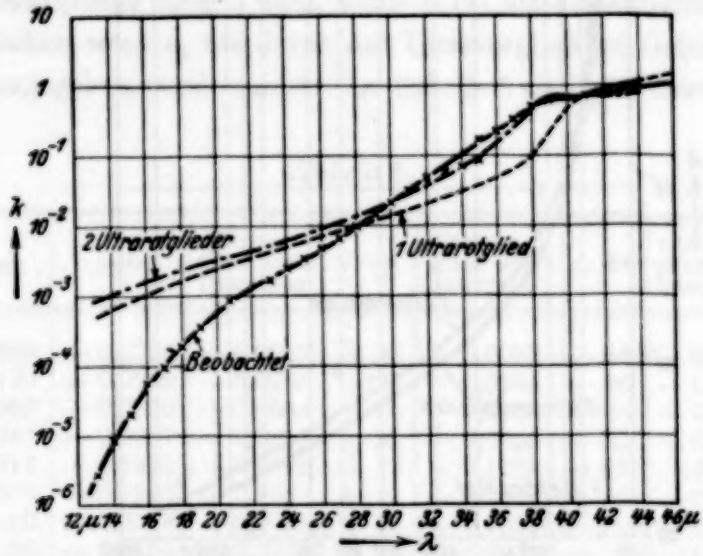


Fig. 18. Vergleich der beobachteten Werte des Absorptionsvermögens mit den Angaben der verschiedenen Dispersionsformeln.

Gebiet von 30 bis 46 μ dürften dem Einfluß des Nebenreflexionsmaximums zum größten Teil zuzuschreiben sein. Dagegen sind im Gebiet von 14 bis 30 μ die Unterschiede so groß* und so systematisch, daß man hier von einem Versagen der Dispersionsformel sprechen muß. Die Abweichungen liegen in umgekehrter Richtung wie auf der langwelligen Seite. Sie betragen bis zu zwei Zehnerpotenzen. Da für genügend große Werte von ν ($\lambda = 14$ bis $20\,\mu$) im Nenner von Formel (13) nur noch das Glied ν^4 von Bedeutung ist und die Formel sich daher zu $2nk = \frac{C_4 b_4}{\nu^5}$ vereinfacht, so sieht man, daß die Abweichung um Zehnerpotenzen sich nicht durch eine kleine Änderung der Konstanten zum Verschwinden bringen lassen. Auch kann man nicht etwaige Verunreinigungen des Steinsalzes als Ursache annehmen, da ja das Material durchlässiger gefunden wird, als es die Formel erwarten läßt.

* Man beachte den zusammengedrängten Ordinatenmaßstab!

Das Auftreten des Nebenmaximums der Reflexion ist für die vorliegenden Untersuchungen zunächst eine unangenehme Störung, denn man durfte nach den früher vorliegenden Messungen gerade erwarten, daß das Steinsalz nur eine einzige Schwingung im Ultraroten aufweisen und somit ein besonders einfaches Prüfobjekt für die Dispersionsformel ergeben würde. Dagegen bedarf es jetzt erst einer theoretischen Untersuchung, welcher Ursache das Zustandekommen des Nebenmaximums zuzuschreiben ist und welche Änderung infolgedessen an der Dispersionsformel vorzunehmen ist, ehe von einer endgültigen Prüfung der Theorie gesprochen werden kann.

Ich habe in ganz formaler Weise die Dispersionsformeln (12) und (13) durch Hinzunahme eines weiteren Ultrarotgliedes erweitert und versucht, damit die Anomalien im Gebiet des Nebenmaximums zur Darstellung zu bringen. Es wurden folgende Formeln benutzt:

$$n^2 - k^2 = q + \frac{C_4(\nu_4^2 - \nu^2)}{(\nu_4^2 - \nu^2)^2 + b_4^2\nu^2} + \frac{C_5(\nu_5^2 - \nu^2)}{(\nu_5^2 - \nu^2)^2 + b_5^2\nu^2}, \tag{17}$$

$$2nk = \frac{C_4 b_4 \nu}{(\nu_4^2 - \nu^2)^2 + b_4^2\nu^2} + \frac{C_5 b_5 \nu}{(\nu_5^2 - \nu^2)^2 + b_5^2\nu^2}. \tag{18}$$

Durch Probieren ergaben sich folgende Werte der Konstanten:

$$\begin{aligned}
q &= 2{,}3276,\\
\nu_4 &= 4{,}918 \cdot 10^{12}, \qquad \lambda_4 = 61{,}0\,\mu,\\
C_4 &= 8{,}20 \cdot \nu_4^2 = 7{,}740 \cdot 10^{25},\\
b_4 &= \sqrt{0{,}0014}\,\nu_4 = 1{,}840 \cdot 10^{11},\\
\nu_5 &= 7{,}407 \cdot 10^{12}, \qquad \lambda_5 = 40{,}5\,\mu,\\
C_5 &= 0{,}090\,\nu_5^2 = 0{,}4938 \cdot 10^{25},\\
b_5 &= \sqrt{0{,}02} \cdot \nu_5 = 10{,}48 \cdot 10^{11}.
\end{aligned}$$

Das neu hinzugenommene Ultrarotglied ist also etwa 20mal kleiner als das ursprüngliche und stärker gedämpft. In den Fig. 15 bis 18 sind die nach den vorliegenden Formeln berechneten Werte mit eingetragen. Es zeigt sich, daß durch die Hinzunahme des zweiten Ultrarotgliedes von dem schon vorher Erreichten nichts wesentlich verdorben wird, daß dagegen die Werte in der Gegend des Nebenmaximums jetzt richtig wiedergegeben werden*. Das Hauptreflexionsgebiet bekommt die richtige Breite, indem es durch das Hinzutreten des neuen Ultrarotgliedes in sehr charakteristischer Weise teils vergrößert, teils aber auch verkleinert wird. In Tabelle 6 wird gezeigt, daß auch die Werte von n im Gebiet von 2 bis 22 μ ebenso gut wiedergegeben werden, wie bei den anderen Dispersionsformeln. Es sind

* Die angenommenen Werte der Konstanten der Dispersionsformel sind sicherlich noch nicht die günstigsten, aber die sehr große Rechenarbeit ließ ein weiteres Ausprobieren noch besserer Werte zunächst nicht ratsam erscheinen.

in Tabelle 6 unter der Überschrift „2 Ultrarotglieder mit Dämpfung" die Werte von

$$\frac{C_4(\nu_4^2-\nu^2)}{(\nu_4^2-\nu^2)^2+b_4^2\nu^2}+\frac{C_5(\nu_5^2-\nu^2)}{(\nu_5^2-\nu^2)^2+b_5^2\nu^2}$$

eingetragen.

Wenn diese Erfolge auch für die Formeln (17) und (18) sprechen, so ist doch nicht zu vergessen, daß durch die Hinzunahme des zweiten

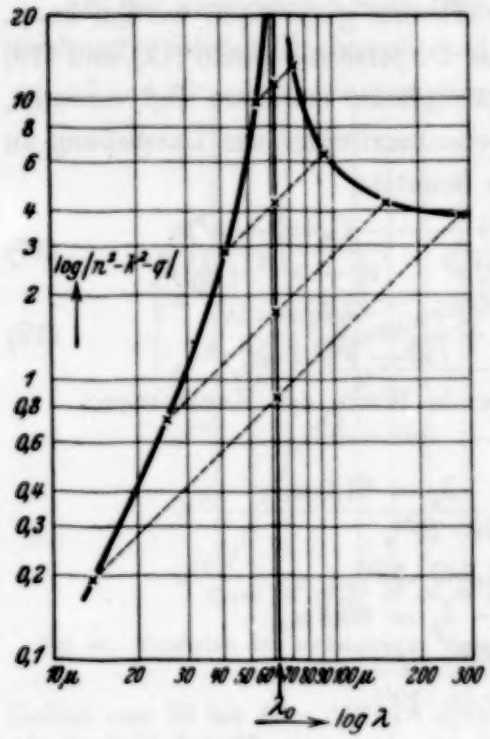


Fig. 19.

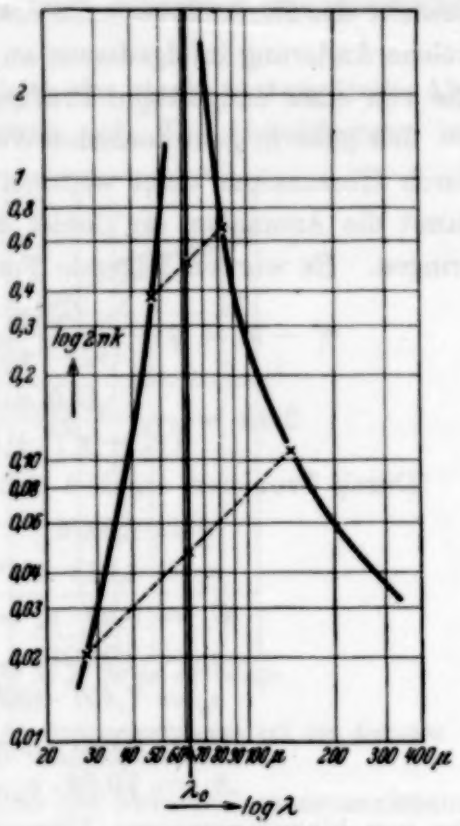


Fig. 20.

Darstellung der Symmetrieeigenschaft der Dispersionsformel.

Ultrarotgliedes drei neue unabhängige Konstanten eingeführt werden und es daher nicht so überraschend ist, daß durch deren passende Wahl die Beobachtungen in einem beschränkten Gebiet innerhalb der Meßfehler dargestellt werden können. Die systematischen Abweichungen von k im Gebiet von 14 bis 30 μ, auf die schon vorher hingewiesen wurde, bleiben aber auch jetzt bestehen.

Zusatz: Die allgemeine Dispersionsformel führt zu den Ausdrücken:

$$n^2-k^2-q=\frac{C(\nu_0^2-\nu^2)}{(\nu_0^2-\nu^2)^2+b^2\nu^2},$$

$$2nk=\frac{Cb\nu}{(\nu_0^2-\nu^2)^2+b^2\nu^2}.$$

Ich möchte auf eine gewisse Symmetrieeigenschaft dieser Ausdrücke hinweisen, deren Berücksichtigung mitunter von Vorteil ist. Wenn man die Logarithmen der Ausdrücke (vom Vorzeichen abgesehen) als Funktion der Logarithmen der Wellenlängen oder Schwingungszahlen darstellt, so erhält man Kurven, wie sie in Fig. 19 und 20 dargestellt sind. Durch den Punkt λ_0 ist eine vertikale Gerade gelegt. Jede Gerade, die mit einer Neigung von 45° eingezeichnet wird, schneidet die beiden Kurvenäste und die λ_0-Gerade so, daß die drei Schnittpunkte immer gleichen Abstand voneinander haben. Wenn man also einen Kurvenast berechnet hat, so kann man den anderen sofort konstruieren, oder wenn korrespondierende Teile beider Kurvenäste durch Messung gegeben sind, kann die Lage der Eigenschwingung ν_0 graphisch ermittelt werden. Aus der Darstellung folgt, daß $2nk$ nicht das Maximum für $\nu = \nu_0$ hat, sondern in der logarithmischen Darstellung für $\nu = \nu_0$ eine unter 45° geneigte Tangente auftritt.

In analytischer Formulierung lautet der Zusammenhang folgendermaßen: Man betrachte eine Wellenlänge λ_g größer als λ_0 und eine Wellenlänge λ_k kleiner als λ_0, zwischen denen die Beziehung bestehen soll:

$$\frac{\lambda_g}{\lambda_0} = \frac{\nu_0}{\nu_g} = \vartheta, \quad \frac{\lambda_k}{\lambda_0} = \frac{\nu_0}{\nu_k} = \frac{1}{\vartheta}.$$

Setzt man diese Werte in die Dispersionsformel ein, dann ergibt sich streng:

$$\frac{[n^2 - k^2]_{\lambda_g} - q}{[n^2 - k^2]_{\lambda_k} - q} = -\vartheta^2,$$

$$\frac{[nk]_{\lambda_g}}{[nk]_{\lambda_k}} = \vartheta^2.$$

Logarithmiert man diese Ausdrücke, so bekommt man direkt den Zusammenhang, der in der graphischen Darstellung zutage tritt.

Zur Beschaffung von Apparaten und Materialien stellte mir die Helmholtz-Gesellschaft Geldmittel zur Verfügung, für die ich ihr meinen Dank ausspreche.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Reichstagsufer 7/8.

Röntgenspektroskopische Messungen der *L*-Absorption der Elemente 74 Wolfram bis 92 Uran.

Von **Arne Sandström** in Uppsala.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1930.)

Mit einem Siegbahnschen Tubusspektrometer wurden die drei *L*-Kanten der Elemente 74 W bis 83 Bi nebst 90 Th und 92 U ausgewertet. Um gut ausgebildete Kanten zu bekommen, wurde mit Hilfe der Absorptionsgesetze von Jönsson eine Formel aufgestellt, wodurch die am meisten geeignete Schichtdicke berechnet werden konnte. Die Breite der Kanten wurde photometrisch ausgewertet. Linienabsorption konnte auch beobachtet und in einigen Fällen vermessen werden. Zuletzt ist eine Vergleichung mit früheren Messungen und eine kurze Diskussion der Ergebnisse gegeben.

Einleitung. Die *L*-Absorption der schwereren Elemente wurde zuerst von Wagner* und de Broglie** nach der Methode des rotierenden Kristalls untersucht. Wagner hat die L_{III}- und L_{II}-Kanten der Elemente 78 Pt und 79 Au vermessen, de Broglie jene von 74 W und 78 Pt bis 83 Bi nebst 88 Ra, 90 Th und 92 U. de Broglie gelang es auch, die schwache L_I-Kante bei einigen der Elemente zu beobachten und für Gold, Wismut, Thorium und Uran auch zu vermessen. Mit erheblich höherer Präzision wurden alle drei Kanten derselben Elemente, 88 Ra ausgenommen, von Duane und Patterson*** nach der Ionisationsmethode vermessen, welche Methode auch von Cork**** für 74 W, 76 Os und 77 Ir verwendet wurde. Crofutt† hat die *L*-Kanten von Wolfram nach der Drehkristallmethode photographiert und seine Platten später auch photometrisch untersucht††. Zuletzt hat Beuthe††† die *L*-Absorption des neuen Elements Rhenium photographisch vermessen.

Da die besten der obigen Messungen nach der Ionisationsmethode ausgeführt sind, war es wünschenswert, eine soweit wie möglich vollständige photographische Auswertung der *L*-Absorptionskanten der höheren Elemente zu unternehmen; die vorliegende Arbeit wurde darum in Angriff genommen

---

* E. Wagner, Ann. d. Phys. **46**, 868, 1915.
** M. de Broglie, Journ. d. phys. **6**, 161, 1916; C. R. **169**, 962, 1919; **163**, 352, 1916.
*** W. Duane und R. A. Patterson, Proc. Nat. Acad. Amer. **6**, 509, 1920.
**** J. M. Cork, Phys. Rev. **20**, 81, 1920.
† C. B. Crofutt, Phys. Rev. **24**, 9, 1924.
†† C. B. Crofutt, Phys. Rev. **27**, 538, 1926.
††† H. Beuthe, ZS. f. Phys. **50**, 762, 1928.

und ist als ein Teil der Untersuchungen, die am hiesigen Institut seit mehreren Jahren im ganzen Röntgengebiet ausgeführt werden, zu betrachten.

Die Apparatur. Die Spektrogramme wurden mit einem zu Relativvermessungen angeordneten Siegbahnschen Präzisionstubusspektrometer aufgenommen. Die Konstruktion und Einjustierung dieses Instruments ist bereits von verschiedenen Autoren eingehend beschrieben worden*.

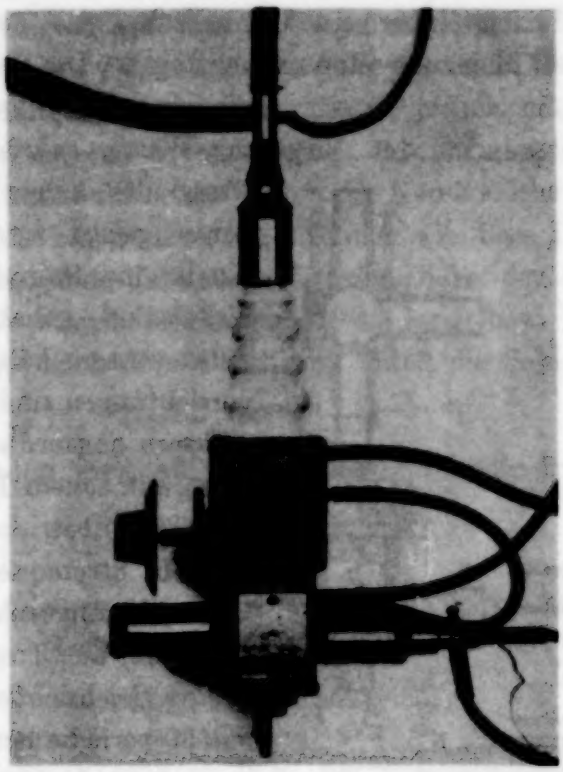


Fig. 1a.

Die absorbierende Schicht wurde zwischen Spalt und Platte angebracht und unmittelbar hinter dem Spalt in einem kleinen Halter aus Messing befestigt.

Als Lichtquelle diente ein Siegbahnsches Metallröntgenrohr, zuerst das mit Glühkathode, das von S. Idei beschrieben worden ist**, später das auch von Siegbahn konstruierte in Fig. 1a und 1b abgebildete Ionenrohr, das eine Strahlung erheblich höherer Intensität gab. Der zylindrische obere Teil des Röhrenkörpers *A* trägt den großen Porzellanisolator *B*,

* A. Larsson, Phil. Mag. (7) **3**, 1136, 1927; E. Friman, ZS. f. Phys. **39**, 813, 1926.

** S. Idei, Precise Measurements of the *L*-group of the X-Ray-spectrum in the Heavy Elements; wird in einer japanischen Zeitschrift erscheinen.

an welchem die Kathode C befestigt ist. D ist die vom Körper unisolierte Antikathode. Die Strahlung wird durch das kleine mit einer 15 μ dicken Aluminiumfolie bedeckte Fenster F aufgenommen. Zur Regulierung des Druckes im Rohre dient ein kleines Nadelventil G, das mit isoliertem Griff versehen ist. Um während des Betriebes das Innere des Rohres sehen zu können, ist jenseits der Antikathode ein Glasfenster E angebracht. Alle Verbindungen werden durch gefettete geschliffene Konusse hergestellt. Das Evakuieren erfolgt über ein Tombakrohr, das am Konus H anschließt, mit einem Molekular-Ölpumpenaggregat. Der Röhrenkörper und die geerdete Antikathode sind mit Wasser gekühlt, die Kathode wegen der hohen Spannung, die daran gelegt wird, mit Öl, das durch eine Pumpenanordnung in Zirkulation gehalten wird und selbst wassergekühlt ist. Die Kühlvorrichtungen sind überhaupt sehr wirksam angeordnet, weshalb das Rohr mit hohem Effekt (1200 bis 1500 Watt) betrieben werden kann.

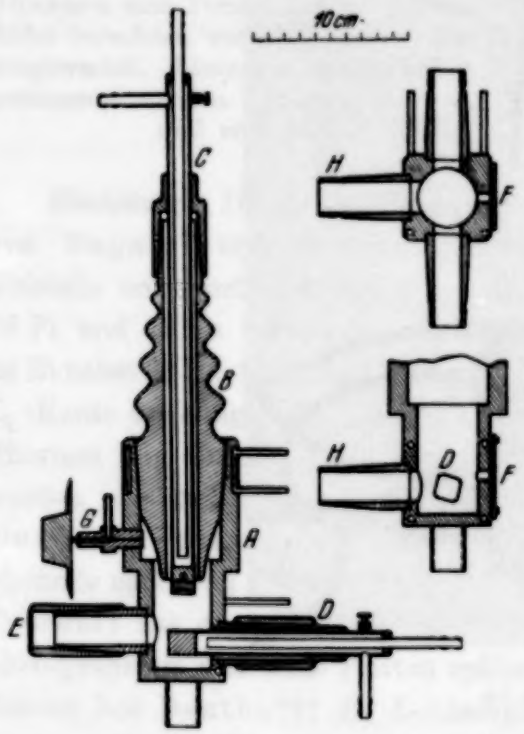


Fig. 1 b.

Als Stromquelle diente eine Hochspannungsanlage von Siemens & Halske, aus Transformator und Röhrengleichrichter bestehend, die mit 50-periodischem Wechselstrom bedient wurde. Die Hochspannung wurde direkt ohne Ausgleichsvorrichtungen auf die Kathode gelegt.

Es ergab sich bald, daß, um den besten Betrieb des Rohres zu erhalten, ein sehr großer Vorschaltwiderstand nötig war. Er wurde aus Silitstäben zusammengesetzt und an die geerdete Seite des Transformators eingeschaltet. Die notwendige Größe zeigte sich approximativ der Spannung linear proportional und bei 60 kV_{eff} rund 400000 Ohm. Mit einem solchen Widerstand im Kreise war es möglich, wenn das Nadelventil so geöffnet wurde, daß das nötige Leck entstand, das Rohr bei einer Spannung von 50 bis 60 kV_{eff} und einer Stromstärke von 25 bis 30 mA während 6 bis 8 Stunden ohne nennenswerte Aufsicht zu betreiben. Bei den angewandten hohen Spannungen zeigte sich aber eine ziemlich schnelle Zerstörung der

Kathode. Verschiedene Materialien wurden versucht. Am besten bewährten sich Aluminium und gewöhnlicher Stahl mit 0,5% Kohlenstoff. Ein Versuch mit verschiedenen Sorten Chromeisen gab kein gutes Resultat.

Die absorbierenden Schichten. Die Möglichkeit, gut ausgebildete Kanten sowie eine vielleicht vorliegende Feinstruktur oder Absorptionslinien zu bekommen, hängt in hohem Grade von der Beschaffenheit, besonders der Dicke der absorbierenden Schichten ab. Es ist vorteilhaft mit reinen Elementen zu arbeiten und dies ist, wenn möglich, auch geschehen. Die am meisten geeignete Dicke experimentell zu finden, ist aber wegen der langen Exponierungen sehr schwer. Es ist jedoch möglich, diese Dicke zu berechnen, wenn man davon ausgeht, daß der günstigste Fall eintritt, wenn die Intensitäten auf beiden Seiten der Kante solche Werte annehmen, daß ihre Differenz am größten ist. Nennen wir diese Differenz s, die an die Schicht gelangende Intensität J_0, die Dicke der Schicht d und μ_1 und μ_2 die Absorptionskoeffizienten auf der lang- bzw. kurzwelligen Seite der Kante, so ist nach dem Durchgang durch die Schicht:

$$s = J_0 (e^{-\mu_1 d} - e^{-\mu_2 d}). \tag{1}$$

Hieraus finden wir, daß, wenn s sein Maximum hat, ist:

$$d = \frac{\log \mu_2 - \log \mu_1}{\mu_2 - \mu_1}. \tag{2}$$

μ_1 und μ_2 können aus den Absorptionsgesetzen von Jönsson* berechnet werden. Nach diesen ist:

$$[\mu_e \cdot L]_K = \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_K \cdot \frac{A}{N},$$

wo L die Loschmidtsche Zahl, μ_e die Absorption für ein Elektron, μ der gewöhnliche Absorptionskoeffizient, ϱ die Dichte des Absorbers, A das Atomgewicht und N die Atomnummer bedeuten. Die Indizes geben an, daß die Formel für den K-Ast der Absorptionskurve gilt. Nun ist die sehr schwache L_{I}-Kante am schwersten zu erhalten, und es ist darum vorteilhaft, die Dicke der Schichten so abzupassen, daß diese Kante am leichtesten hervortritt, μ_1 gilt dann für den L_{II}-Ast, μ_2 für den L_{I}-Ast unmittelbar an der L_{I}-Kante. Der Wert $(\mu/\varrho)_K$ ist darum nach Jönsson durch $E_K/E_{L\text{II}}$ und $E_K/E_{L\text{I}}$ zu dividieren, um die gesuchten $(\mu/\varrho)_{L\text{II}}$ und $(\mu/\varrho)_{L\text{I}}$ zu erhalten, wobei E_K, $E_{L\text{I}}$ und $E_{L\text{II}}$ die Werte der K-, L_{I}- und L_{II}-Energieniveaus bedeuten. Also haben wir:

$$\mu_1 = \varrho \cdot \frac{N}{A} \cdot [\mu_e \cdot L]_K \cdot \frac{E_{L\text{II}}}{E_K}, \qquad \mu_2 = \varrho \cdot \frac{N}{A} \cdot [\mu_e \cdot L]_K \cdot \frac{E_{L\text{I}}}{E_K},$$

* E. Jönsson, Dissertation Uppsala 1928, S. 101.

Wenn diese Werte in (2) eingeführt werden, so hat man zur Berechnung der Dicke der Schichten:

$$d = \frac{A \cdot E_K}{\varrho \cdot N \cdot [\mu_e L]_K} \cdot \frac{\log E_{L_I} - \log E_{L_{II}}}{E_{L_I} - E_{L_{II}}}. \qquad (3)$$

In seiner Dissertation gibt Jönsson Tabellen und eine graphische Darstellung, die den Zusammenhang zwischen $[\mu_e L]_K$ und $N \cdot \lambda$ zeigen, wenn λ die Wellenlänge der absorbierten Strahlung ist*. Hier bedeutet λ dann die Wellenlänge der betreffenden Kante; die Werte E_K, E_{L_I} und $E_{L_{II}}$ wurden aus Siegbahn, Spectroscopy of X-Rays, entnommen. In Tabelle 1 gebe ich eine Zusammenstellung der in die Gleichung (3) eingehenden Größen N, ϱ und $[\mu_e L]_K$ nebst dem berechneten d (fünfte Spalte) und der Dicke der angewandten Schichten (letzte Spalte).

Tabelle 1.

	N	ϱ	$[\mu_e L]_K$	d_{ber}	d
W . . .	74	19,1	3950	1,8	2,1
Re . . .	75	—	3650	—	—
Os . . .	76	22,5	3440	1,9	—
Ir . . .	77	22,4	3270	2,0	1,5
Pt . . .	78	21,4	3140	2,1	2,6
Au . . .	79	19,3	2940	2,4	2,0
Hg . . .	80	13,6	2840	3,7	3,6
Tl . . .	81	11,8	2630	4,4	4,5
Pb . . .	82	11,3	2530	5,0	5,6
Bi . . .	83	9,8	2430	6,0	5,6
Th . . .	90	11,0	1610	7,9	8,0
U . . .	92	18,7	744	5,1	4,2

In Fig. 2 sind für einige Elemente der Gleichung (1) entsprechende graphische Darstellungen eingezeichnet, welche den Zusammenhang zwischen s/J_0 und d angeben. Diese Kurven scheinen zwei ein wenig verschiedenen Typen anzugehören. Die Elemente mittlerer Dichte haben ein flacheres Maximum als jene größter Dichte. Das Gebiet der am meisten geeigneten Schichtdicke — in der Figur mit kleinen vertikalen Strichen gekennzeichnet — ist für die ersteren mehr als doppelt so weit wie für die letzteren. Dieser Tatsache gemäß kann man voraussehen, daß größere Schwierigkeiten eintreten werden, wenn man die L_I-Kante der Elemente 74 W bis 79 Au und 92 U, als wenn man diejenige der übrigen Elemente zu erhalten sucht, was mit den während der Ausmessungen gemachten Erfahrungen auch in guter Übereinstimmung ist.

* E. Jönsson, l. c. S. 99—100.

Bei der Herstellung der Schichten wurden folgende drei Methoden benutzt:

a) Der fein geriebene Absorber wird mit ziemlich dünnfließendem Zaponlack gemischt und die so erhaltene Emulsion auf eine Glasplatte ausgegossen. Falls die Platte gut horizontal ist, erhält man in dieser Weise eine gleich dicke Schicht, und es ist dann leicht, die gewünschte Dicke zu erhalten. Diese Methode wurde für Wolfram (Metall), Thorium (Oxyd) und Uran (Oxyd) benutzt. Bei Rhenium und Osmium habe ich „Zaponlackschichten" verwendet, die mir Herr Fil. Lic. Ernst Lindberg die Liebenswürdigkeit hatte, zur Verfügung zu stellen. Die effektive Dicke dieser Schichten konnte jedoch nur angenähert ermittelt werden. Bei Quecksilber wurde Sublimat in Alkohol gelöst und dann die Schicht in oben erwähnter Weise hergestellt.

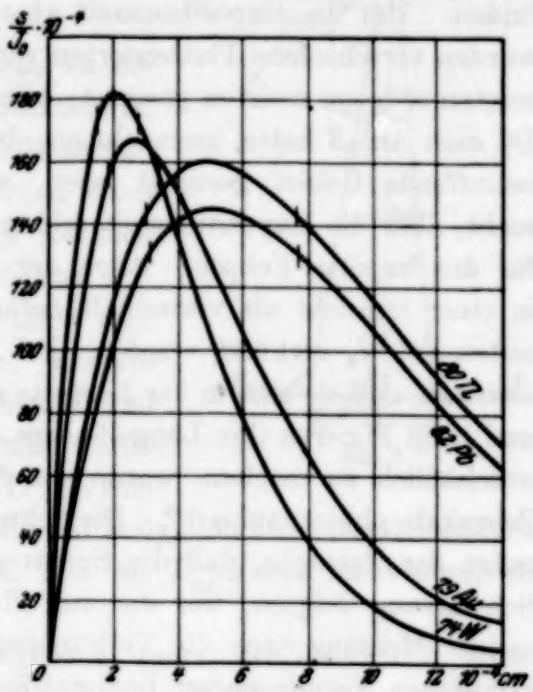


Fig. 2.

b) Der Absorber wird im Vakuum vergast und auf einem 6 μ dicken Aluminiumblatt niedergeschlagen. Der hierzu benutzte Vakuumofen, welcher kurz als ein Röntgenrohr mit Glühkathode betrachtet werden kann, in welchem die Antikathode durch eine kleine Schale aus Molybdän ersetzt ist und die Erwärmung dieser Schale mit der darin angebrachten Substanz durch die Kathodenstrahlen erfolgt, ist bereits, wie auch die in a) erwähnte Methode, von Lindberg* beschrieben worden. Nach Ausprobieren der richtigen Zeiten ist es sehr leicht, in dieser Weise Schichten gewünschter Dicke zu erhalten. Die Methode wurde für Gold, Thallium, Blei und Wismuth verwendet.

c) Durch Kathodenzerstäubung, in welcher Weise die Iridiumschicht erhalten wurde.

Für Platin (und auch Gold) wurden gewöhnliche im Handel vorkommende Folien geeigneter Dicke benutzt.

---

* E. Lindberg, ZS. f. Phys. **54**, 632, 1929.

Aus Wolfram wurden Vakuumofenschichten dadurch erhalten, daß, bei hoher Belastung des Rohres, wie es gewöhnlich der Fall ist, das Wolfram im Brennfleck schmilzt und vergast und sich auf dem Aluminiumfenster in metallischer Schicht niederschlägt. Mit solch einer Schicht wurden einige gute Platten auf Wolfram erhalten. Da ein solcher Belag stark absorbierend ist, muß man natürlich von Zeit zu Zeit das Aluminiumblatt vor dem Fenster F auswechseln.

Das photographische Material. Wegen der sehr durchdringenden Strahlung ist es schwer, gut empfindliche photographische Platten zu finden. Um die Expositionszeit aber so viel wie möglich zu verkürzen, wurden verschiedene Plattensorten versucht. Die Imperial-Eclipse-Platten zeigten sich am meisten geeignet, beinahe gleich gut waren Opta-Lumière. Da man Anlaß hatte, anzunehmen, daß doppeltschichtige Platten für das betreffende Gebiet geeignet seien, wurden Eastman-Ortho-Platten versucht, aber die Expositionszeit schien für diese Platten länger zu sein als für die Imperial-Eclipse. Auch der Agfa-Laue-Film wurde geprüft und in einer Hinsicht als vorteilhaft befunden, nämlich weil die Expositionszeiten auf $^2/_3$ verkürzt wurden. Bei Filmen hat man indessen immer zu fürchten, daß sie sich in der Kassette nicht eben halten und im Entwickler und beim Fixieren ihre Länge ändern. Um das letztere bei den Messungen unschädlich zu machen, wurde vor der Entwicklung auf dem Film eine Zeissskale photographiert*. Die Schwierigkeit der Handhabung des Films nebst der Tatsache, daß die Spektrogramme nicht dieselbe gleichmäßige Schwärzung zeigten, wie die auf Platten aufgenommenen, kompensiert meiner Meinung nach die Verkürzung der Expositionszeiten, weshalb bei sämtlichen Vermessungen Imperial-Eclipse-Platten benutzt wurden.

Eine Schwierigkeit in dem betreffenden Spektralgebiet ist auch die Tatsache, daß die K-Kante von Brom in erster Ordnung und die K-Kante von Silber in zweiter Ordnung darin liegt, so daß die Eigenabsorption der photographischen Schicht störend einwirkt (siehe auch Fig. 4).

Ausführung der Messungen. Die Nullpunkte des Kristalls und des Tubus wurden zuerst optisch ermittelt und die Werte nachher röntgenspektroskopisch korrigiert, wobei für die Kristallbestimmung die Cu $K\alpha_1$-Linie benutzt wurde. Bei den spektroskopischen Aufnahmen wurden dann Kristall und Tubus so eingestellt, daß sämtliche drei L-Kanten des betreffenden Elements auf derselben Platte photographiert werden konnten.

* Bei einer Kontrollmessung wurde gefunden, daß eine Verkürzung der Skalenteile eingetreten war, die bis $4^0/_{00}$ betragen konnte.

Die Referenzlinien wurden ohne Drehung des Systems aufgenommen. Die Berechnung des Glanzwinkels φ der Kante geht dann aus Fig. 3 hervor, wo K der Kristall ist, S der Spalt und DE die photographische Platte. Wir lassen A eine Referenzlinie, B die Kante und C das Fadenkreuz sein und erhalten dann:

$$\begin{aligned} \text{tang } \Delta\varphi &= \frac{a-b}{r} \\ \text{tang } \Delta\Phi &= \frac{b}{r} \qquad (4) \\ \varphi &= \Phi + \Delta\Phi + \Delta\varphi. \end{aligned}$$

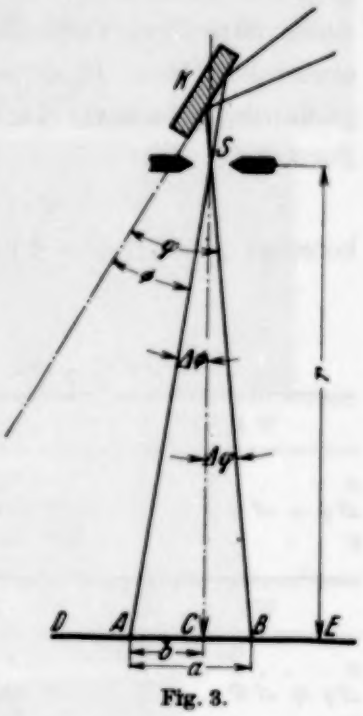


Fig. 3.

Um Strahlung größter Intensität zu erhalten, wurde Wolfram als Kathodenmaterial benutzt, wobei das Wolframspektrum Referenzlinien gab. In einigen Fällen wurden auch Rubidium und Yttriumoxyd auf die Kathode gerieben und ihre K-Linien zur Referenz verwendet. Bei Wolfram trat die β_5-Linie sehr deutlich in der L_{III}-Kante hervor, weshalb Wolfram auch mit Platin als Kathodenmaterial untersucht wurde; im letzteren Falle wurde indessen die L_{II}-Kante durch die Pt β_5-Linie zerstört. Für Platin wurde eine Platte mit Molybdän als Kathodenmaterial aufgenommen, um zu konstatieren, daß die L_{III}-Kante nicht durch die W $L-\gamma_6$ verschoben war.

Als Gitter diente ein Kalkspatkristall, zuerst der mit PK 5, später der mit PK 6 bezeichnete. Die Spaltbreite war im allgemeinen 0,075 mm, die Expositionsdauer bei 55 bis 60 kV und 25 mA 10 Stunden (die L_{III}-Kante trat deutlich nach 2, die L_{II}-Kante nach 6 Stunden hervor). Die Tubuslänge r (Abstand Spalt—Platte) wurde in einen Fühlhebel genommen, und dieser wurde dann im großen Normalmeterkomparator des Instituts gemessen. Die Länge war während der Beobachtungen an Wolfram 341,63 mm bei den übrigen 336,86 mm. Die Ausmessung der Platten wurde in dem von Bäcklin beschriebenen* Projektionskomparator vorgenommen. Weil die Referenzlinien infolge Überexponierung oft sehr breit waren, wurden auf jeder Platte so viel Linien wie möglich gemessen. Das Fadenkreuz wurde nicht mit derselben Sorgfalt gemessen, da es nur dazu dienen sollte, Linien und Kanten zur Tubusachse zu orientieren. Bei der Einstellung

* E. Bäcklin, Journ. Opt. Soc. Amer. im Druck.

auf die Kante wurde immer die Lage der Mitte gemessen. Um die schwachen L_{I}-Kanten sehen zu können, wurde die kleinstmögliche Vergrößerung des Komparators benutzt. Als Beispiel der Auswertung einer Kante ist Tabelle 2 gegeben. Die Breite δ der Kanten wurde durch Photometrierung der Platten unter 50maliger Vergrößerung und dann Ausmessung der Photogramme ermittelt. Durch Photometrierung einer Zeissskale wurde die exakte Vergrößerung gefunden, $\Delta\lambda$ wird dann nach der differenzierten Braggschen Formel

$$\Delta\lambda = 2\,d\cos\varphi\,\Delta\varphi, \tag{5}$$

berechnet, wo $\Delta\varphi = \delta/r$.

Tabelle 2.

75 Re L-Kante, Platte 73. $r = 336{,}86$, $b = +\,4{,}854$.

W L	β_1	β_3	β_2
a	— 5,879	— 4,795	— 3,776
$\Delta\varphi + \Delta\Phi$ . .	— 0° 59′ 57″,8	— 0° 48′ 54″,6	— 0° 38′ 31″,1
φ	11° 11′ 25″,7	11° 11′ 18″,6	11° 11′ 19″,3

W L	γ_1	γ_2	γ_3
a	+ 4,488	+ 6,206	+ 6,553
$\Delta\varphi + \Delta\Phi$ . .	+ 0° 45′ 47″,4	+ 1° 3′ 21″,8	+ 1° 6′ 55″,3
φ	11° 11′ 20″,9	11° 11′ 22″,8	11° 11′ 23″,1

Mittelwert: 11° 11′ 21″,7.

Die Glanzwinkel der Referenzlinien wurden für Wolfram, Platin und Blei der Arbeit von Friman* entnommen (der Winkel von W—L—γ_5 ist von S. Idei** bestimmt). Für die K-Linien von Rubidium und Yttrium wurden die Werte von Edlén***, für die Mo K-Linien jene von Larsson**** benutzt. Die Wellenlängen der Kanten sind mit dem Siegbahnschen Wert für die Gitterkonstante des Kalkspats bei 18° berechnet, woraus, wenn wir in X-E. rechnen, $\log 2\,d = 2{,}7823347$ folgt. Bei der Berechnung der ν/R- und $\sqrt{\nu}/R$-Werte ist für die Rydbergsche Konstante der Paschensche Wert $\log R = 5{,}0403531$ benutzt.

In Fig. 4 sind die Spektrogramme für die Elemente 78 Pt bis 83 Bi in dreimaliger Vergrößerung wiedergegeben. Fig. 5 gibt fünfmal vergrößert eine photometrische Kurve von einem der Goldspektrogramme, die mit

* E. Friman, ZS. f. Phys. **39**, 813, 1926.
** S. Idei, l. c.
*** B. Edlén, ZS. f. Phys. **52**, 364, 1928.
**** A. Larsson, l. c.

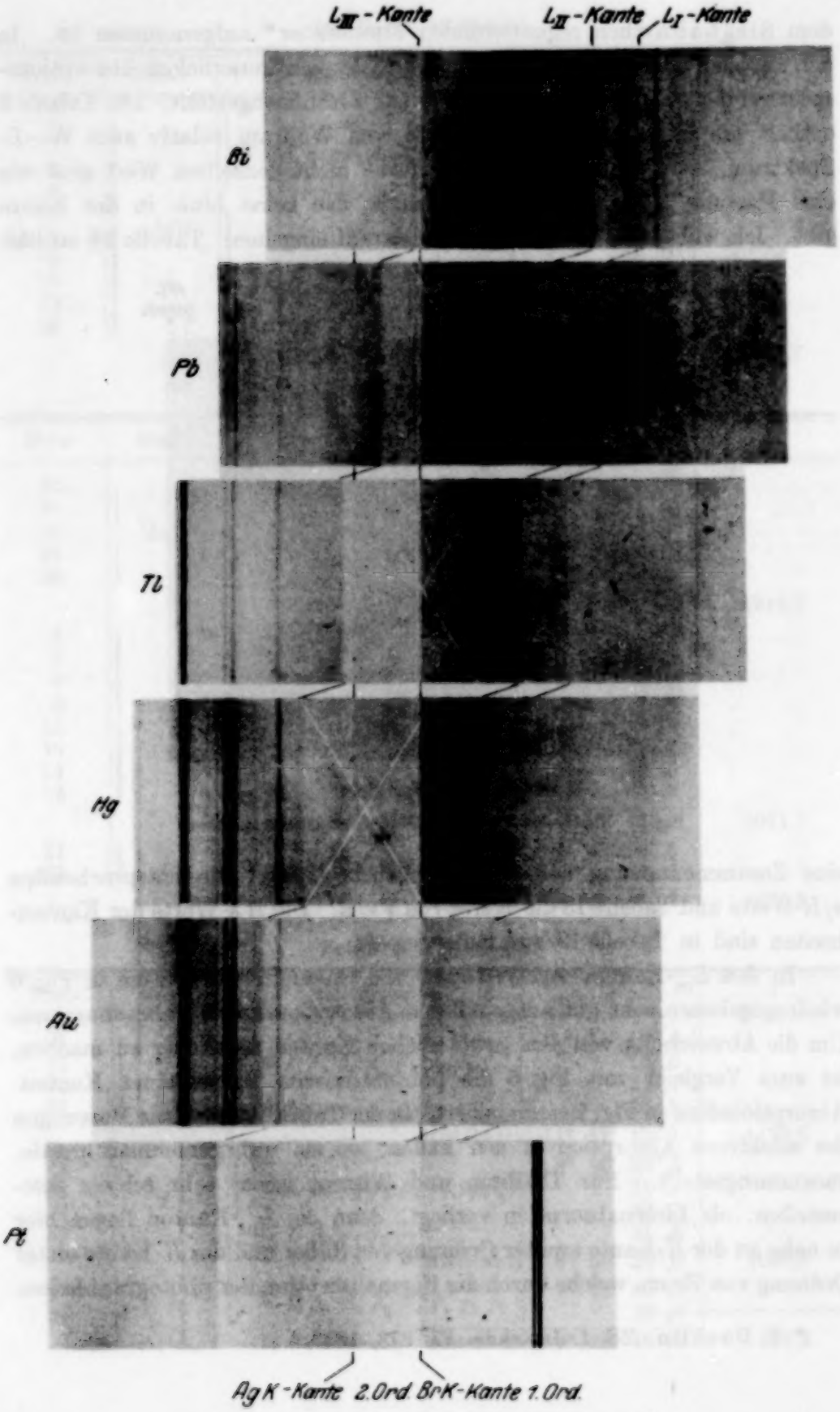


Fig. 4. L-Absorptionsspektren von 78 Pt bis 83 Bi.

dem Siegbahnschen registrierenden Photometer* aufgenommen ist. In den Tabellen 8 bis 15 sind die Meßresultate der kontinuierlichen Absorptionsspektren der zwölf untersuchten Elemente zusammengestellt. Die Tabelle 8 enthält die Messungen der L_{III}-Kante von Wolfram relativ zum W—L-Spektrum, was, wie oben erwähnt wurde, nicht denselben Wert gibt wie eine Messung bezüglich eines Spektrums, das keine Linie in der Kante gibt. Ich will später ein wenig näher darauf eingehen. Tabelle 16 enthält

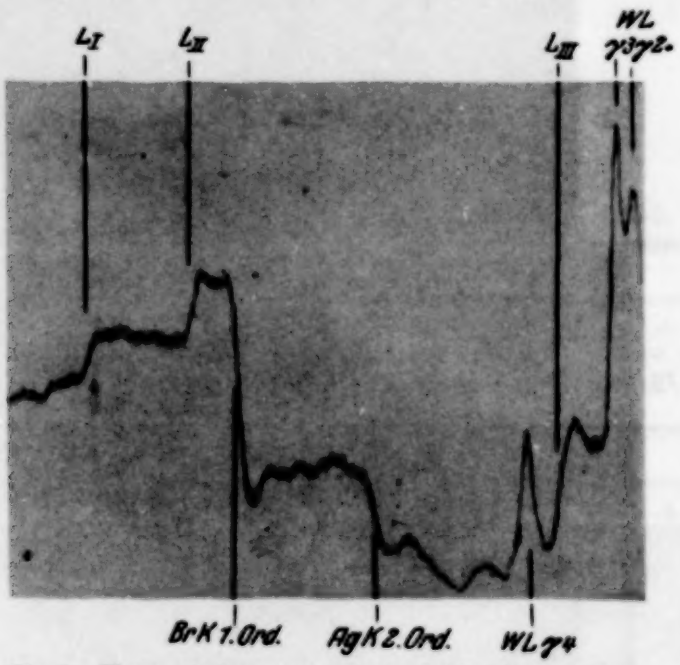


Fig. 5. Photometerkurve von einem Goldspektrogramme.

eine Zusammenfassung der λ-Werte, Tabelle 17 gibt die entsprechenden ν/R-Werte und Tabelle 18 die Werte von $\sqrt{\nu/R}$. Die $\Delta\lambda$-Werte der Kantenbreiten sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

In den L_{III}-Kanten von Wolfram und Rhenium wurden die in Fig. 6 wiedergegebenen sehr gut ausgebildeten Absorptionslinien wahrgenommen. Um die Abweichung von den gewöhnlichen Kanten deutlicher zu machen, ist zum Vergleich mit Fig. 5 die photometrische Kurve einer Kanten-Absorptionslinie in Fig. 7 reproduziert. In der Tabelle 20 sind die Messungen der selektiven Absorption in den Fällen, wo sie wahrgenommen wurde, zusammengestellt. Für Thallium und Wismut ist es sehr schwer festzustellen, ob Linienabsorption vorliegt, denn die L_{III}-Kanten liegen hier zu nahe an der K-Kante zweiter Ordnung von Silber und der K-Kante erster Ordnung von Brom, welche durch die Eigenabsorption der photographischen

* E. Bäcklin, ZS. f. Instrkde. 47, 373, 1927.

Tabelle 3. Wolfram.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
2	L_{III}	W $L\alpha_1\alpha_2\eta\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\gamma_1\gamma_2\gamma_3$	11° 32′ 49″,5	
3			55 ,1	
4			51 ,9	
6			46 ,8	
8		W $L\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_5$	51 ,3	
9			56 ,2	
11			48 ,7	
16			53 ,9	
17			52 ,2	
18			57 ,2	
		Mittelwert:	11° 32′ 52″,3	1212,7

Tabelle 4. Wolfram.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
19	L_{III}	W $L\eta\beta_1$ Pt $L\alpha_1\alpha_2\eta\beta_1\beta_2\beta_4$	11° 33′ 3″,6	
20			32 54 ,9	
21			56 ,7	
22			57 ,2	
23			59 ,3	
		Mittelwert:	11° 32′ 58″,3	1212,9
5	L_{II}	W $L\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\gamma_1\gamma_2\gamma_3$	10° 11′ 22″,5	
6			19 ,3	
8		W $L\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_5$	20 ,6	
9			27 ,3	
11			19 ,7	
16			19 ,1	
17			29 ,3	
18			27 ,3	
		Mittelwert:	10° 11′ 23″,1	1071,7
21	L_I	W $L\eta\beta_1$ Pt $L\alpha_1\alpha_2\eta\beta_1\beta_2\beta_4$	9° 43′ 28″,6	
23			41 ,8	
		Mittelwert:	9° 43′ 35″,2	1023,5

Tabelle 5. Rhenium.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
71	L_{III}	W $L\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\gamma_1\gamma_2\gamma_3$	11° 11′ 16″,0	
72			15 ,0	
73			21 ,7	
83		W $L\beta_2\gamma_1\gamma_2\gamma_3$	23 ,5	
		Mittelwert:	11° 11′ 19″,1	1175,5
71	L_{II}	W $L\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\gamma_1\gamma_2\gamma_3$	9° 50′ 33″,5	
72			21 ,2	
73			20 ,7	
83		W $L\beta_2\gamma_1\gamma_2\gamma_3$	31 ,6	
		Mittelwert:	9° 50′ 26″,8	1035,4
71	L_I	W $L\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\gamma_1\gamma_2\gamma_3$	9° 22′ 53″,7	
72			38 ,4	
		Mittelwert:	9° 22′ 46″,0	987,3

Tabelle 6. Osmium.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
78	L_{III}	W $L\,\beta_1\,\beta_2\,\gamma_1\,\gamma_2\,\gamma_3$	10° 50′ 17″,3	
84			10 ,1	
		Mittelwert:	10° 50′ 13″,7	1139,0
77	L_{II}	W $L\,\beta_1\,\beta_2\,\gamma_1$	9° 29′ 52″,7	
78		W $L\,\beta_1\,\beta_2\,\gamma_1\,\gamma_2\,\gamma_3$	30 0 ,5	
84			29 57 ,4	
		Mittelwert:	9° 29′ 56″,9	999,8
77	L_I	W $L\,\beta_1\,\beta_2\,\gamma_1$	9° 4′ 40″,3	
78		W $L\,\beta_1\,\beta_2\,\gamma_1\,\gamma_2\,\gamma_3$	40 ,4	
		Mittelwert:	9° 4′ 40″,4	955,8

Tabelle 7. Iridium.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
81	L_{III}	W $L\,\beta_1\,\beta_2\,\gamma_1\,\gamma_2\,\gamma_3$	10° 29′ 47″,6	
82			51 ,8	
88			56 ,1	
89			51 ,9	
		Mittelwert:	10° 29′ 51″,9	1103,8
81	L_{II}	W $L\,\beta_1\,\beta_2\,\gamma_1\,\gamma_2\,\gamma_3$	9° 10′ 12″,4	
82			4 ,6	
88			2 ,8	
89			13 ,3	
		Mittelwert:	9° 10′ 8″,3	965,4
88	L_I	W $L\,\beta_1\,\beta_2\,\gamma_1\,\gamma_2\,\gamma_3$	8° 45′ 16″,6	
89			34 ,9	
		Mittelwert:	8° 45′ 25″,8	922,3

Tabelle 8. Platin.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
69	L_{III}	W $L\,\beta_1\,\beta_2\,\beta_3\,\gamma_1\,\gamma_2\,\gamma_3\,\gamma_4$	10° 11′ 0″,7	
70			10 50 ,2	
90		Y $K\,\alpha_1\,\alpha_2$ W $L\,\gamma_1$	58 ,9	
		Mittelwert:	10° 10′ 56″,6	1071,0
70	L_{II}	W $L\,\beta_1\,\beta_2\,\beta_3\,\gamma_1\,\gamma_2\,\gamma_3\,\gamma_4$	8° 51′ 0″,0	
90		Y $K\,\alpha_1\,\alpha_2$ W $L\,\gamma_1$	5 ,7	
		Mittelwert:	8° 51′ 2″,9	932,1
70	L_I	W $L\,\beta_1\,\beta_2\,\beta_3\,\gamma_1\,\gamma_2\,\gamma_3\,\gamma_4$	8° 27′ 31″,3	
90		Y $K\,\alpha_1\,\alpha_2$ W $L\,\gamma_1$	47 ,7	
		Mittelwert:	8° 27′ 39″,5	891,4

Tabelle 9. Gold.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
35	L_{III}	Pt $L\beta_1\beta_2\beta_4\gamma_1\gamma_2$ Pb $L\alpha_1\beta_1$	9° 52′ 3″,1	
67		W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4\gamma_5$	8 ,4	
68			4 ,6	
		Mittelwert:	9° 52′ 5″,4	1038,2
35	L_{II}	Pt $L\beta_1\beta_2\beta_4\gamma_1\gamma_2$ Pb $L\alpha_1\beta_1$	8° 33′ 4″,4	
67		W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4\gamma_5$	14 ,2	
68			6 ,9	
		Mittelwert:	8° 33′ 8″,5	900,9
35	L_I	Pt $L\beta_1\beta_2\beta_4\gamma_1\gamma_2$ Pb $L\alpha_1\beta_1$	8° 10′ 51″,0	
67		W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4\gamma_5$	54 ,6	
68			11 2 ,5	
		Mittelwert:	8° 10′ 56″,0	862,2

Tabelle 10. Quecksilber.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
63	L_{III}	W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ Rb $K\alpha_1$	9° 34′ 18″,0	
64			26 ,9	
65		W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4\gamma_5$	23 ,9	
66			18 ,5	
		Mittelwert:	9° 34′ 21″,8	1007,5
63	L_{II}	W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ Rb $K\alpha_1$	8° 15′ 53″,1	
64			58 ,0	
65		W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4\gamma_5$	47 ,7	
66			52 ,8	
		Mittelwert:	8° 15′ 52″,9	870,8
65	L_I	W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4\gamma_5$	7° 54′ 49″,1	
66			57 ,0	
		Mittelwert:	7° 54′ 53″,1	834,2

Tabelle 11. Thallium.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
60	L_{III}	W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ Rb $K\alpha_1\beta_1$	9° 17′ 18″,3	
61			16 ,5	
62			18 ,4	
		Mittelwert:	9° 17′ 17″,7	977,8
60	L_{II}	W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ Rb $K\alpha_1\beta_1$	7° 59′ 8″,5	
61			23 ,7	
62			18 ,6	
		Mittelwert:	7° 59′ 16″,9	841,9
60	L_I	W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ Rb $K\alpha_1\beta_1$	7° 39′ 27″,8	
61			21 ,3	
62			30 ,2	
		Mittelwert:	7° 39′ 26″,4	807,2

Tabelle 12. Blei.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
40	L_{III}	W $L\gamma_1$ Pb $L\beta_1\gamma_1$	9° 0′ 53″,1	
56			46 ,7	
57		W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ Rb $K\alpha_1\alpha_2$	57 ,4	
		Mittelwert:	9° 0′ 52″,4	949,2
56	L_{II}	W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ Rb $K\alpha_1\alpha_2$	7° 43′ 32″,0	
57			28 ,2	
		Mittelwert:	7° 43′ 30″,1	814,3
40	L_I	W $L\gamma_1$ Pb $L\beta_1\gamma_1$	7° 24′ 31″,2	
56			37 ,6	
57		W $L\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ Rb $K\alpha_1\alpha_2$	31 ,2	
		Mittelwert:	7° 24′ 33″,3	781,2

Tabelle 13. Wismut.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
58	L_{III}	W $L\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ Y $K\alpha_1\alpha_2\beta_1$	8° 45′ 21″,7	
59		Mo $K\alpha_1\alpha_2$	12 ,3	
		Mittelwert:	8° 45′ 17″,0	922,1
58	L_{II}	W $L\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ Y $K\alpha_1\alpha_2\beta_1$	7° 28′ 14″,8	
59		Mo $K\alpha_1\alpha_2$	20 ,3	
		Mittelwert:	7° 28′ 17″,6	787,8
58	L_I	W $L\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ Y $K\alpha_1\alpha_2\beta_1$	7° 10′ 5″,3	
59		Mo $K\alpha_1\alpha_2$	3 ,9	
		Mittelwert:	7° 10′ 4″,6	755,9

Tabelle 14. Thorium.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
85	L_{III}	Y $K\alpha_1\alpha_2\beta_1$	7° 12′ 28″,2	
86			24 ,0	
87			19 ,0	
		Mittelwert:	7° 12′ 23″,7	760,0
85	L_{II}	Y $K\alpha_1\alpha_2\beta_1$	5° 57′ 41″,9	
87			46 ,0	
		Mittelwert:	5° 57′ 44″,0	629,3
87	L_I	Y $K\alpha_1\alpha_2\beta_1$	5° 43′ 17″,1	603,9

Tabelle 15. Uranium.

Platte	Kante	Referenzlinien	φ	λ
75	L_{III}	Mo $K\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2$	6° 50′ 7″,3	
79			0 ,6	
80			49 56 ,5	
		Mittelwert:	6° 50′ 1″,5	720,8
75	L_{II}	Mo $K\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2$	5° 36′ 8″,4	
79			0 ,8	
80			8 ,9	
		Mittelwert:	5° 36′ 6″,0	591,3
80	L_I	Mo $K\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2$	5° 22′ 48″,6	568,0

Tabelle 16. λ-Werte der L-Absorptionsgrenzen.

	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	90 Th	92 U
L_{III}	1212,9	1175,5	1139,0	1103,8	1071,0	1038,2	1007,5	977,8	949,2	922,1	760,0	720,8
L_{II}	1071,7	1035,4	999,8	965,4	932,1	900,9	870,8	841,9	814,3	787,8	629,3	591,3
L_{I}	1023,5	987,3	955,8	922,3	891,4	862,2	834,2	807,2	781,2	755,9	603,9	568,0

Tabelle 17. ν/R-Werte der L-Absorptionsgrenzen.

	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	90 Th	92 U
L_{III}	751,30	775,21	800,04	825,60	850,89	877,70	904,53	931,98	960,03	988,29	1199,0	1264,2
L_{II}	850,28	880,12	911,47	943,92	977,64	1011,49	1046,44	1082,44	1119,05	1156,79	1448,1	1541,0
L_{I}	890,37	922,99	953,39	988,04	1022,34	1056,92	1092,40	1128,89	1166,47	1205,5	1508,9	1604,3

Tabelle 18. $\sqrt{\nu/R}$ *-Werte der L-Absorptionsgrenzen.*

	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	90 Th	92 U
L_{III}	27,410	27,843	28,285	28,733	29,170	29,626	30,075	30,528	30,984	31,437	34,628	35,555
L_{II}	29,160	29,667	30,190	30,723	31,267	31,804	32,349	32,900	33,452	34,012	38,055	39,256
L_{I}	29,839	30,381	30,877	31,433	31,974	32,510	33,051	33,599	34,154	34,721	38,844	40,053

Tabelle 19. Breite der Kanten in X-E.

	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	90 Th	92 U
L_{III}	4,4	4,5	4,5	4,2	4,5	4,5	4,5	4,5	4,6	4,5	4,3	4,2
L_{II}	4,4	4,5	4,5	4,2	4,5	4,6	4,6	4,5	4,6	4,5	4,4	4,3
L_{I}	4,5	4,5	4,5	4,3	4,5	4,6	4,6	4,5	4,7	4,5	4,4	4,5

Tabelle 20. Absorptionslinien.

		φ	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
74 W	L_{III}	11° 31′ 57″,3	1211,2	752,4	27,43
75 Re	L_{III}	11 9 40 ,2	1172,7	777,1	27,88
76 Os	L_{III}	10 49 15 ,5	1137,3	801,2	28,31
78 Pt	L_{III}	10 9 50 ,3	1069,0	852,4	29,20
79 Au	L_{III}	9 50 56 ,2	1036,2	879,4	29,65
90 Th	L_{III}	7 11 8 ,6	757,8	1202,6	34,68

Platte störend hervortreten. Kein Versuch, die höheren Ordnungen zu untersuchen, wurde der langen Expositionsdauer wegen nicht unternommen.

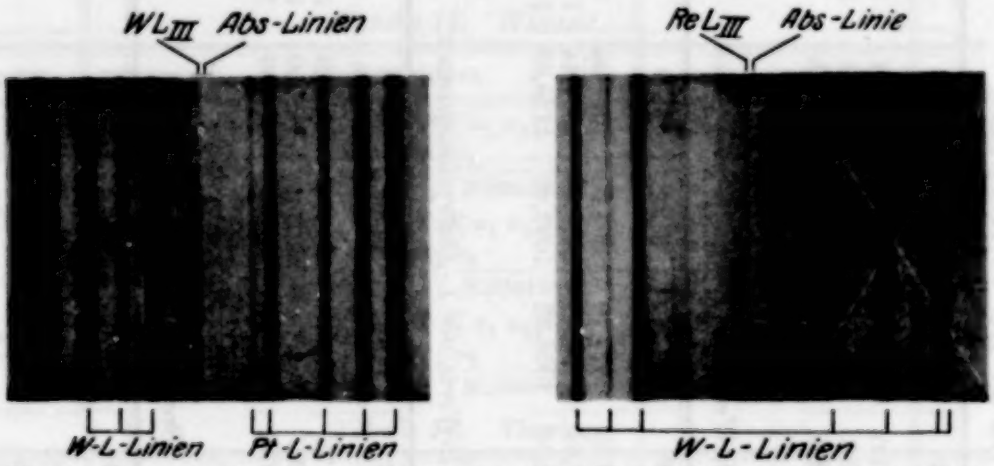


Fig. 6. Absorptionslinien in den L_{III}-Kanten von 74 W und 75 Re. Dreimal vergrößert.

Kurze Diskussion der Ergebnisse. Bei Relativmessungen können die Justierungsfehler des Tubus ganz vernachlässigt werden. Die Einwirkung der Temperatur ist, wenn die Referenzlinien ohne Drehung aufgenommen werden, sehr klein, und die Fehler, die daraus entstehen, daß keine Temperaturkorrektion eingeführt wird, sind bei der vorliegenden Untersuchung 20mal kleiner als die Meßfehler. Die Fehler der Referenzlinien können allerhöchstens ein Zehntel der Meßfehler sein und werden durch die Meßmethode auch zum Teil eliminiert*.

Bei Kanten ist es immer eine große Schwierigkeit, ihre wirklichen Mitten zu messen. Bei den Linien kann man gewöhnlich ein Schwärzungsmaximum finden, bei den Kanten aber hat man eine kontinuierliche Schwächung der Schwärzung, die dazu auch weiche Übergänge zeigt (siehe Fig. 5). Da für jedes Element gar zu wenig Material vorliegt, um

* Die wenig sicheren W $L\gamma_4$- und γ_5-Linien wurden nur in Verbindung mit anderen besser definierten Linien verwendet.

eine gute Übersicht der möglichen Größe der Fehler zu erlauben, sind in Fig. 8 die Abweichungen vom Mittelwert der Glanzwinkel sämtlicher Platten mit ihrem Zeichen eingetragen. Als Maximalwert der Fehler kann man wahrscheinlich $\pm 6''{,}5$ für die L_{III}, $\pm 8''{,}5$ für die L_{II}- und $\pm 9''{,}5$ für die L_I-Kante setzen. Im Wellenlängengebiet 1200 bis 500 X-E. bedeutet 1″ etwa 0,03 X-E., weshalb die Fehlergrenzen für die Kanten bzw. 0,2,

Fig. 7.
Photometerkurve einer Kanten-Absorptionslinie.

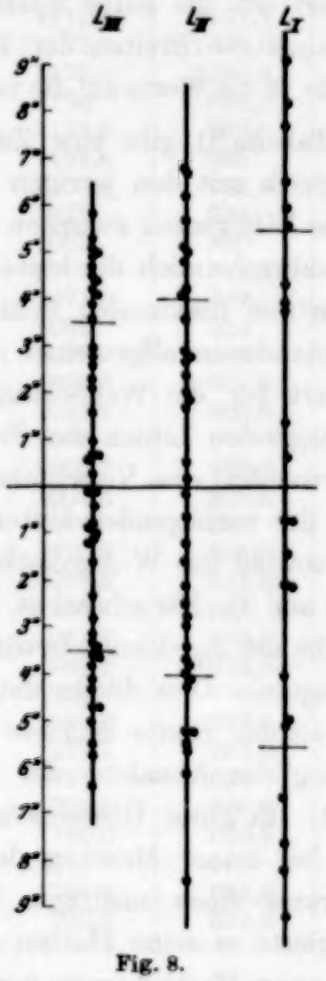


Fig. 8.

0,3 und 0,8 X-E. werden. Aus den modifizierten Moseleydiagrammen (siehe Fig. 10) geht aber deutlich hervor, daß die Fehler meistens erheblich kleiner sind. Wenn willkürlich 50% der Punkte in Fig. 8 innerhalb der Fehlergrenzen liegen soll, erhalten wir als solche $3''{,}5$, $4''{,}0$ und $5''{,}5$, was Veranlassung gibt, für L_{III} und L_{II} einen Fehler von rund 0,1 und für L_I einen solchen von 0,2 X-E. anzunehmen*. Die Werte der Kantenbreite

* Bei den ersten drei Elementen (74 W bis 76 Os) ist der Fehler der L_I-Kante wahrscheinlich sehr groß und muß wenigstens zu dem oben als maximal betrachteten 0,3 X-E. angenommen werden.

sind mit ein wenig höheren Fehlern behaftet, da natürlich die systematischen Fehler des Photometers hinzukommen.

Bei dieser Untersuchung wurde auf die Mitte der Kanten eingestellt, wie es auch Duane und Patterson taten. Lindh* und Beuthe** dagegen messen den Punkt, bei dem die Schwärzung anzusteigen beginnt. Coster*** stellt auf den Punkt der größten Schwärzung ein und korrigiert diesen Wert um die halbe Spaltbreite. Da bei der vorliegenden Untersuchung auch die Breiten der Kanten gemessen sind, können mit Hilfe von Tabelle 19 die Werte auf die verschiedenen Meßsysteme reduziert werden.

Die Tabelle 21 gibt eine Zusammenstellung der früheren Messungen zum Vergleich mit den jetzigen Resultaten. Es treten in einigen Fällen ganz große Differenzen zwischen den Werten von Duane und Patterson auf, die wahrscheinlich die besten der früheren Bestimmungen sind, aber, wenn man den maximalen Fehler in Betracht zieht, decken die Fehlergrenzen einander im allgemeinen gut****. Bei Wolfram geben sie einen sehr hohen Wert für die Wellenlänge der L_{III}-Kante. Coster† meint, daß die naheliegenden Linien des Emissionsspektrums (eine Wolframkathode wurde verwendet) eine Verschiebung gegen höhere Wellenlängen verursacht hat. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde das Absorptionsspektrum für 74 W sowohl mit W-Antikathode als mit Pt-Antikathode aufgenommen (Tabelle 3 und 4). Mir scheint es, als ob die Ergebnisse eine durch die Linien in der Nähe der L_{III}-Kante bewirkte Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen zeigten. Dies dürfte dann hauptsächlich dadurch entstehen, daß die nahe an der Kante liegende β_5-Linie des Wolframs durch ihre Breite den Anfang der Abnahme der Schwärzung gegen kürzere Wellenlängen verschiebt. In guter Übereinstimmung mit dieser Betrachtungsweise hat Crofutt bei seiner Messung des Emissions- und Absorptionsspektrums des Wolframs einen niedrigen Wert der L_{III}-Kante bekommen. Später photometrierte er seine Platten und bekam einen noch niedrigeren Wert. Ich habe einige Photogramme gemessen, um zu kontrollieren, welche Unterschiede erhalten werden können, konnte aber keine die Meßfehler überschreitenden Verschiedenheiten der Werte dieser und der gewöhnlichen Methode entdecken. Hierbei maß ich vom Inflexionspunkt der Kante

* A. E. Lindh, ZS. f. Phys. **31**, 210, 1925.
** H. Beuthe, l. c.
*** D. Coster, ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924.
**** Sie geben an, daß sie die Mitte der Kanten auf 10 bis 30″ vermessen konnten.
† D. Coster, Phys. Rev. **18**, 218, 1921.

Tabelle 21.

	Untersuchung	L_{III}	L_{II}	L_{I}
74 W	de Broglie (1916)	1215	1083	
	Duane u. Patterson (1920)	1213,6	1072,6	1024
	Cork (1920)	1211,2	1071,8	1023
	Crofutt (1924)	1212,2	1071,6	1021,7
	Crofutt (1926)	1211,7	1070,8	
	Vorliegende (1930)	1212,9	1071,7	1023,5
75 Re	Beuthe (1928)	1173,8	1034,0	987,1
	Vorliegende (1930)	1175,5	1035,4	987,3
76 Os	Cork (1920)	1138	998,5	951,5
	Vorliegende (1930)	1139,0	999,8	955,8
77 Ir	Cork (1920)	1103,6	965	919,5
	Vorliegende (1930)	1103,8	965,4	922,3
78 Pt	Wagner (1915)	1072	934	
	de Broglie (1916)	1069	930	
	Duane u. Patterson (1920)	1070,4	932,1	892,1
	Vorliegende (1930)	1071,0	932,1	891,4
79 Au	Wagner (1915)	1036	914	
	de Broglie (1916)	1038	898	858
	Duane u. Patterson (1920)	1038,3	901,1	861,3
	Vorliegende (1930)	1038,2	900,9	862,2
80 Hg	de Broglie (1916)	1006		
	Duane u. Patterson (1920)	1006,7	870,0	833,5
	Vorliegende (1930)	1007,5	870,8	834,2
81 Tl	de Broglie (1916)	974	840	
	Duane u. Patterson (1920)	977,6	841,5	805,5
	Vorliegende (1930)	977,8	841,9	807,2
82 Pb	de Broglie (1916)	945	811	
	Duane u. Patterson (1920)	949,7	813,3	780,3
	Vorliegende (1930)	949,2	814,3	781,2
83 Bi	de Broglie (1916)	921	786	
	Duane u. Patterson (1920)	921,6	787,4	756,5
	Vorliegende (1930)	922,1	787,8	755,9
90 Th	de Broglie (1916)	757	624	604
	Duane u. Patterson (1920)	759,6	628,6	604,4
	Vorliegende (1930)	760,0	629,3	603,9
92 U	de Broglie (1916)	718	588	564
	Duane u. Patterson (1920)	721,4	591,8	568,5
	Vorliegende (1930)	720,8	591,3	568,0

bis zum Maximum der Hauptlinien, Crofutt dagegen benutzte die naheliegenden Linien zur direkten Interpolation, wobei aber die angenommenen Wellenlängen dieser Linien um 0,4 X-E. zu niedrig waren, was vielleicht den hauptsächlichen Fehler gegeben hat. Man darf auch nicht vergessen, daß bei solch einer doppelten Methode zur Ausmessung der Platten die systematischen Fehler des Photometers zu denen des Komparators und zu den Meßfehlern sich addieren können, und daß das Ergebnis darum nicht so genau wie bei einer direkten Ausmessung angenommen werden kann.

Beuthe hat bei 75 Re das kurzwellige Ende der Kanten gemessen. Aus der Tabelle 19 geht aber hervor, daß seine Messungen mit den jetzigen Resultaten in guter Übereinstimmung sind.

In Fig. 9 sind mit Benutzung der $\sqrt{\nu/R}$-Werte in Tabelle 18 die Moseleydiagramme der drei L-Kanten eingezeichnet. Früher konnte bei den schwereren Elementen die Einwirkung der äußeren Elektronengruppen des Atoms auf die L-Niveaus nicht festgestellt werden. S. Idei* hat indessen kürzlich gezeigt, daß eine solche Beeinflussung nachweisbar ist. In der Kurve für L_{III}, die als eine Gerade zu betrachten ist, können wir auch zwei Punkte beobachten, wo der Winkelkoeffizient sich ändert. Der eine liegt auf 79 Au, wo die $O_{IV,V}$-Schale voll aufgebaut wird, der andere liegt zwischen 86 Em und 90 Th, wo wegen der wenigen Daten der radioaktiven Elemente schwer etwas zu sagen ist, und steht damit im Einklang, daß der Aufbau einer äußeren Gruppe noch einmal beginnt, ehe eine innere Gruppe voll belegt ist. In den Kurven für L_{II} und L_I, die einen gekrümmten Verlauf haben, sind keine solche Abweichungen wahrzunehmen.

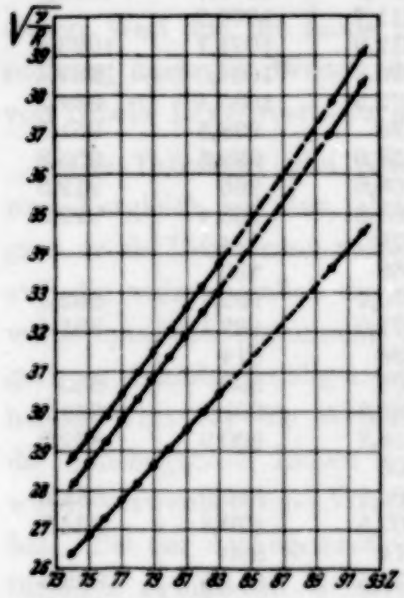


Fig. 9.
Moseleydiagramme der L-Kanten.
Berichtigung: Die Ordinaten sind beim Druck eine Einheit zu niedrig angegeben (siehe auch Tabelle 18).

Um die Feinstruktur der Kurven besser studieren zu können, kann man die Methode der modifizierten Moseleydiagramme verwenden. Diese Methode besteht darin, daß man gegen die Atomnummern Z als Abszisse die Differenzen zwischen den experimentellen $\sqrt{\nu/R}$-Werten und einer Funktion $f(Z)$, die einen Näherungswert von $\sqrt{\nu/R}$ gibt, aufträgt. Siegbahn und Dolejsek**, welche zuerst die Methode benutzten, nahmen zur Vergleichung eine Funktion zweiten Grades, Dolejsek*** später eine Funktion höheren Grades. Idei macht von dieser Methode weitgehenden Gebrauch und gibt auch eine längere Diskussion darüber. Er benutzt jedoch eine gerade Linie $\sqrt{\nu/R} = aZ + b$ als Basis und betrachtet diese als vorteilhafter als eine mehr komplizierte Funktion, wenn sie sich auch nicht so

* S. Idei, l. c.
** M. Siegbahn und V. Dolejsek, ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922.
*** V. Dolejsek, ZS. f. Phys. **46**, 132, 1927.

gut der wirklichen Kurve anschmiegt. Die modifizierte Kurve, wenn zu einer geraden Linie zurückgeführt, behält dann die ursprüngliche charakteristische Krümmung der Moseleydiagramme. Diesen Betrachtungen folgend habe ich für die drei Kanten gerade Linien als Grundlinien benutzt, wobei der Winkelkoeffizient so angenommen wurde, daß der Teil zwischen

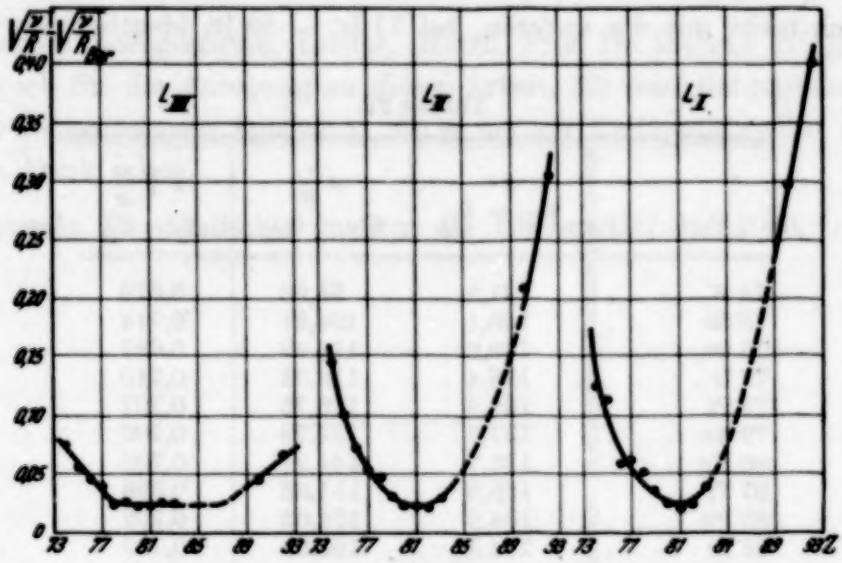


Fig. 10.
Die modifizierten Moseleydiagramme.

79 Au und 83 Bi wenn möglich parallel zur Abszissenachse verläuft, was die Abweichungen hervorhebt. Die Diagramme sind in Fig. 10 zu finden. Grundlinien sind für

$$L_{III}: \sqrt{\frac{\nu}{R}} = 0{,}458\,Z - 6{,}187,$$

$$L_{II}: \sqrt{\frac{\nu}{R}} = 0{,}552\,Z - 11{,}834,$$

$$L_{I}: \sqrt{\frac{\nu}{R}} = 0{,}552\,Z - 11{,}184.$$

Der Maßstab ist sehr groß, so daß die Abweichungen der L_{III}-Kurve gut hervortreten. Wir können dann als sicher annehmen, daß die L_{III}-Niveaus von der Umgestaltung der äußeren Elektronenschalen beeinflußt sind. Für die L_{II}- und L_{I}-Niveaus dagegen geht aus den Kurven keine solche Beeinflussung hervor. Idei hat hier, wie für L_{III}, gerade Linien durch die Punkte gezogen und findet dann Abweichungen, die denen der L_{III}-Kurve entsprechen.

Tabelle 22 enthält in der zweiten Spalte die $\Delta\lambda$-Werte der L_{II}—L_{III}-Dublette, in der vierten die $\Delta\sqrt{\nu/R}$-Werte der L_I—L_{II}-Dublette. Die letzteren zeigen zwischen 77 Ir und 83 Bi eine sehr gute Konstanz und geben als Mittelwert $\Delta\sqrt{\nu/R} = 0{,}705$. (Die drei ersten sind mit erheblichen Fehlern belastet, die vom Fehler in $\sqrt{\nu/R}$ für L_I stammen.) Für 90 Th und 92 U dagegen ist $\Delta\sqrt{\nu/R} = 0{,}793$, also eine Dublettdifferenz, die sicherlich nicht mit der anderen, bei 77 Ir — 83 Bi identisch ist.

Tabelle 22.

	$\Delta\lambda$ $L_{III} - L_{II}$	$\Delta\frac{\nu}{R}$ $L_{II} - L_{III}$	$\Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ $L_I - L_{II}$
74 W . . .	141,2	98,98	0,679
75 Re . . .	140,1	104,91	0,714
76 Os . . .	139,2	111,43	0,687
77 Ir	138,4	118,32	0,710
78 Pt . . .	138,9	126,75	0,707
79 Au . . .	137,3	133,79	0,706
80 Hg . . .	136,7	141,91	0,702
81 Tl . . .	135,9	151,06	0,699
82 Pb . . .	134,9	159,02	0,702
83 Bi . . .	134,3	168,50	0,709
90 Th . . .	130,7	249,1	0,789
92 U	129,5	276,8	0,797

Was die Lage der L-Kanten relativ zur Linie kürzester Wellenlänge jeder Gruppe betrifft, so ist offenbar, daß die Kante immer an der kurzwelligen Seite dieser Linie liegt. In den Fällen, wo die Wellenlängenwerte selbst dies nicht erfüllen, ist leicht zu sehen, daß die Fehlergrenzen einander decken. Es ist indessen klar, daß bei den Elementen 74 W bis 79 Au die Linie β_5 sehr dicht an der L_{III}-Kante liegt; bei den höchsten Elementen wird dagegen der Abstand ein wenig größer. Dasselbe gilt für γ_6 und L_{II}. Bei der L_I-Kante haben wir jedoch im allgemeinen einen erheblichen Abstand zwischen Kante und kürzester Linie (γ_4). Für Wismut, Thorium, und Uran ist eine noch kürzere Linie (γ_{14}) gefunden und diese liegt natürlich ganz nahe an der Kante ($\lambda_{\gamma_{14}}$ nach Idei für 83 Bi, 755,3, 90 Th 604,6 und 92 U 568,9 X-E.).

Was zuletzt die selektive Absorption (Tabelle 20) betrifft, so kann mit so wenig Material nicht viel darüber gesagt werden. Die Linienabsorption in der L-Serie wurde zuerst von Hertz* bei seinen Messungen im Gebiet 55 Cs bis 60 Nd beobachtet. Es ist jetzt interessant, zu sehen,

* G. Hertz, ZS. f. Phys. **3**, 19, 1920; Phys. ZS. **21**, 630, 1920.

daß es möglich ist, eine solche Feinstruktur der Absorptionsbanden auch bei kürzeren Wellenlängen zu bekommen. Photogramme der Kanten zeigten gewöhnlich Andeutungen einer weißen Linie, Ausmessungen wurden jedoch nur in den Fällen ausgeführt, wo die Erscheinung dem bloßen Auge sichtbar wurde. Ich hoffe auf diese Erscheinung später zurückkommen zu können.

Meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Manne Siegbahn, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein Entgegenkommen und die ausgezeichnete Apparatur, die er mir zur Verfügung stellte, meinen größten Dank sagen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1930.

Die Struktur der *K*-Strahlung im ultraweichen Röntgengebiet.

Von **Martin Söderman** in Uppsala.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1930.)

Einige mit den neuen Upsalagittern aufgenommene Röntgenlinien im ultraweichen Gebiet sind mikrophotographiert worden. Es wird gezeigt, daß die Schwärzungskurven kontinuierlich sind und daß die von früheren Beobachtern gefundenen „Komponenten" der Linien C $K\alpha$, B $K\alpha$ und Be $K\alpha$ nicht reell sind.

Während der letzten Jahre sind eine große Anzahl von Untersuchungen gemacht worden, um das Gebiet der optischen Strahlung mit dem der Röntgenstrahlung zu verbinden. Solche Untersuchungen sind in dem hiesigen Institut ausgeführt worden, wo man sowohl von der optischen Seite als auch von der Röntgenseite mit photographisch-spektroskopischen Methoden hat entschieden weiter dringen können, als es früher der Fall gewesen ist. Durch die Untersuchungen der Herren Ekefors* und Edlén** wurden die optischen Spektren bis zu 49 Å erweitert, und von der Röntgenseite gelang es dem Verfasser, die *K*-Serie bis zu 115 Å*** zu verfolgen, wodurch sich die beiden Strahlungsgebiete bedeutend überdecken. Eine Vergleichung der Spektren von den beiden Typen gibt sehr interessante Aufschlüsse über die Strahlung des Zwischengebietes. Während die von der optischen Seite beobachtete Strahlung sehr schöne und scharfe Linien gibt, zeigen die Röntgenspektrallinien in demselben Wellenlängengebiet ein entschieden diffuses Aussehen. In diesen breiten Linien meinen einige Forscher**** verschiedene Komponenten gefunden zu haben. Das diffuse Aussehen der Röntgenlinien sollte also darauf zurückzuführen sein, daß diese Komponenten bei der gewöhnlichen, verhältnismäßig kleinen Dispersion nicht getrennt werden können.

Um näher zu untersuchen, wie es sich mit dieser Verbreiterung der Linien verhält, hat der Verfasser verschiedene Linien in der langwelligsten *K*-Serie mikrophotometriert. Sämtliche Spektren sind mit den im hiesigen Institut geritzten, speziell für Röntgenzwecke geeigneten Gittern† auf-

* E. Ekefors, Phys. ZS. **31**, 737, 1930.
** B. Edlén, noch nicht veröffentlicht
*** M. Söderman, Phil. Mag. **10**, 1930, Nr. 65.
**** C. B. Bazzoni, L. Y. Faust u. B. B. Weatherby, Phys. Rev. **33**, 1101, 1929; L. Y. Faust, Phys. Rev. **36**, 161, 1930.
† M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **62**, 435, 1930.

genommen worden. Einige von den Aufnahmen sind von Prof. Dr. M. Siegbahn und Assistent T. Magnusson mit einem Plangitterspektrograph für Röntgenzwecke gemacht worden, die übrigen vom Verfasser selbst. Die Methode ist die im langwelligen Röntgengebiet gebräuchliche mit einem Strahlenbündel, welches auf das Gitter unter einem kleinen Einfallswinkel auftrifft. Die Anordnung geht aus der schematischen Fig. 1 hervor. Die Entfernung von der Spaltöffnung zum Gitter ist etwa 17 und die von dem Gitter zur Platte 25 cm. Die Gitter sind nur ein bis drei Millimeter breit, und man benutzt bei den Aufnahmen die ganze geritzte Fläche. Man erhält in der Weise eine völlig definierte effektive Gitterfläche und braucht keinen „zweiten Spalt", was ein großer Vorteil ist, da die früher bei den Messungen anzubringende Abblendungskorrektion* wegfällt. Die Spaltöffnung ist von der Größenordnung 0,01 mm. Die Anzahl der Striche auf den

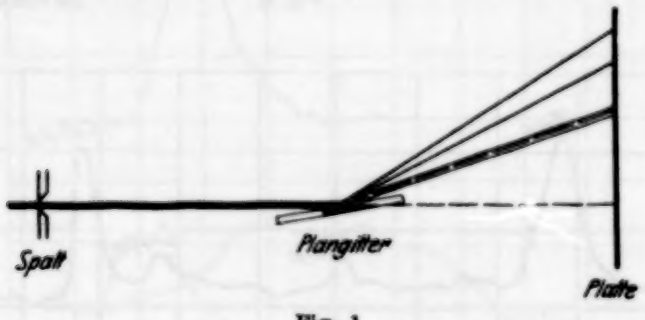


Fig. 1.

Gittern, die ich benutzt habe, ist zwischen 300 und 1800 auf das Millimeter. In Fig. 2 sind zwei mit der oben beschriebenen Anordnung aufgenommene Spektrogramme zu sehen.

Die Mikrophotogramme sind mit einem hier konstruierten registrierenden Mikrophotometer** aufgenommen worden. Die Breite der Spaltöffnung vor der Photozelle ist etwa 0,2 mm gewesen. Dieses gibt auf der Platte ein Auflösungsvermögen von etwa 0,04 mm, was bei der von mir benutzten Dispersion zwischen 0,08 und 0,2 Å entspricht.

Die Verbreiterung der K-Linie tritt schon bei Sauerstoff ($\lambda = 23{,}57$ Å) deutlich hervor (vgl. in Fig. 2 das Aussehen der Sauerstofflinie mit dem von Al $K\alpha_{III}$). Die Mikrophotometerkurve (Fig. 3) zeigt, daß die Sauerstofflinie die übrigen auf der Platte vorkommenden Linien Al $K\alpha_{III}$, Cu $L\beta_{II}$ und Cu $L\alpha_{II}$ an Breite bedeutend übertrifft. Die Fig. 4 zeigt ein Mikrophotogramm der Schwärzungskurve vom Kohlenstoff ($\lambda = 44{,}54$ Å), aufge-

* Erik Bäcklin, Absolute Wellenlängenbestimmungen der Röntgenstrahlen. Upps. Univ. Årsskr. 1928, S. 36.

** Erik Bäcklin, ZS. f. Instrkde. **47**, 373, 1927.

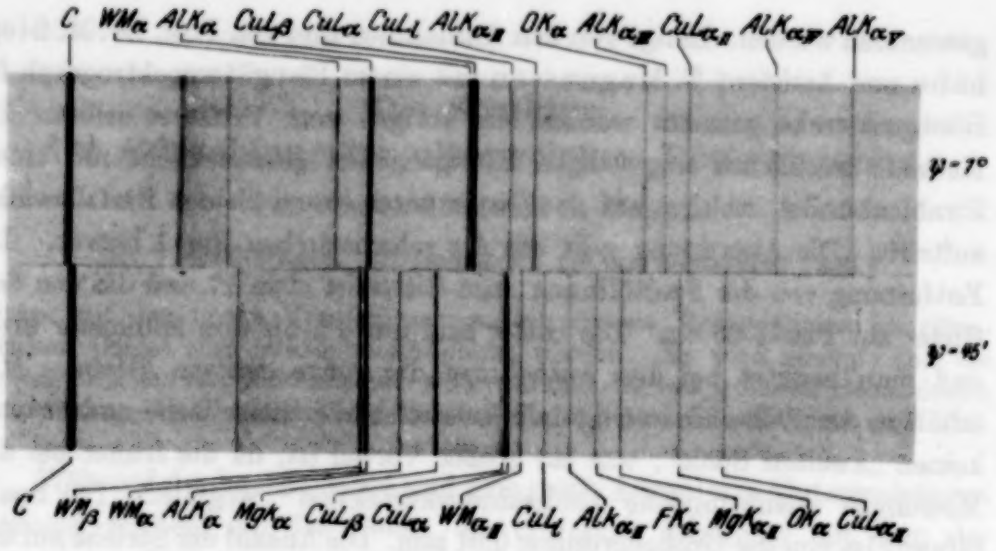

C WMα AlKα CuLβ CuLα CuLι AlKαII OKα AlKαIII CuLαII AlKαIV AlKαV
ψ-7°
ψ-45°
C WMβ WMα AlKα MgKα CuLβ CuLα WMαII CuLι AlKαII FKα MgKαII OKα CuLαII

Fig. 2. Zweimal vergrößert.

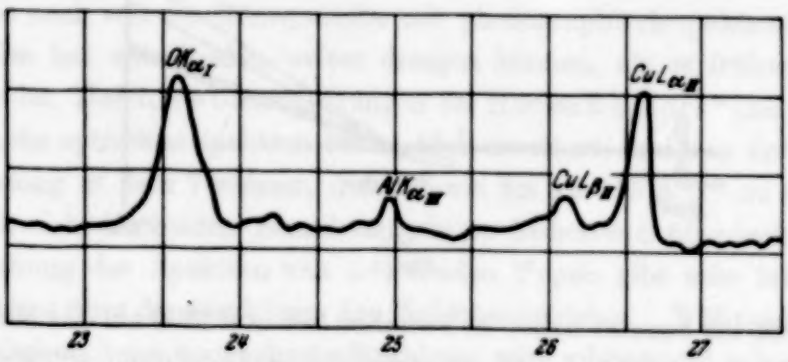
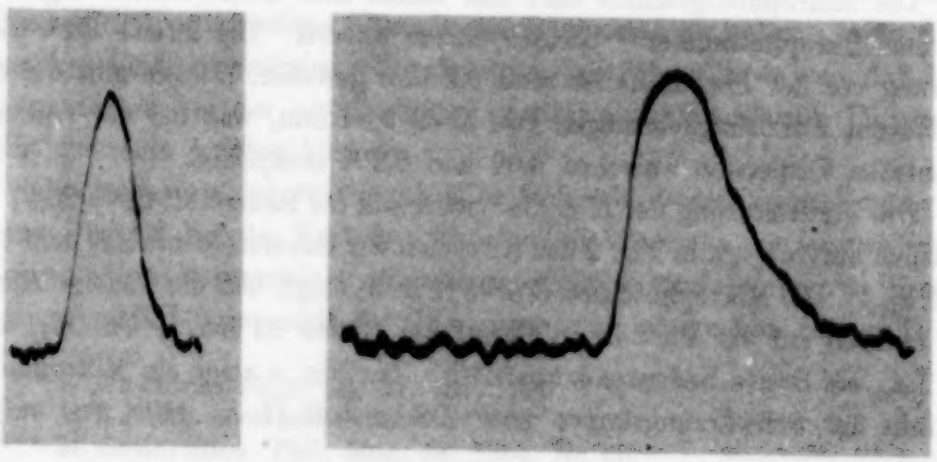


Fig. 3.



A. Kleine Dispersion, Kontrastplatte. B. Große Dispersion, Eclipseplatte.

Fig. 4. Mikrophotogramme der Linie $CK\alpha_1$.

nommen von zwei Platten mit verschiedener Dispersion. Besonders bei der großen Dispersion (Fig. 4 B) tritt der kontinuierliche Verlauf der Schwärzungskurve sehr deutlich hervor. Die kleinen Unregelmäßigkeiten, die in der Kurve vorkommen, dürften auf Ungleichförmigkeiten in der Emulsion zurückzuführen sein und treten nicht wieder an derselben Stelle auf, wenn verschiedene Teile der Linie mikrophotometriert werden. Eine andere Schwärzungskurve des Kohlenstoffs ist in die Fig. 5 (I) eingezeichnet. Die Kurven (II und III) in derselben Figur sind Aufnahmen der Schwärzungskurve von Kohlenstoff nach Faust.

Bei Bor ($\lambda = 67{,}71$ Å) und Beryllium ($\lambda = 115{,}7$ Å) ist die Schwärzung schwächer gewesen und die Unebenheiten in der Emulsion deshalb von

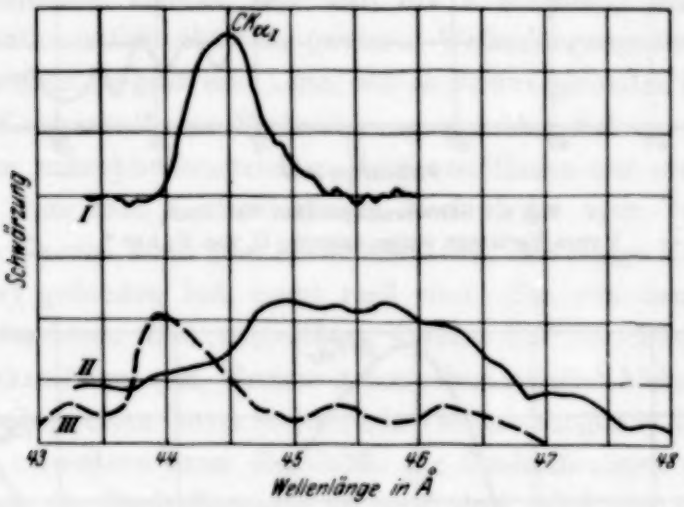


Fig. 5. Schwärzungskurven des Kohlenstoffs.
I vom Verfasser aufgenommen, II und III von Faust*.

verhältnismäßig größerem Einfluß. Um diese Fehlerquelle einigermaßen zu beseitigen, hat der Verfasser drei oder vier Mikrophotogramme an verschiedenen Stellen der Linie aufgenommen, und die endgültige Kurve ist dadurch erhalten worden, daß die Photometerausschläge für jeden Wellenlängenwert gemittelt worden sind. Die so erhaltenen Kurven für Bor ($Na_2B_4O_7$) und Beryllium (Met.) treten aus der Fig. 6 (I) und 7 (I) hervor. In denselben Mikrophotogrammen sind auch die Linien O $K\alpha_{III}$ bei B $K\alpha$ und C $K\alpha_{III}$ bei Be $K\alpha$ zu sehen. Die von Faust für Bor und Beryllium erhaltenen Schwärzungskurven sind in den bezüglichen Figuren wiedergegeben.

Aus dem Aussehen der Kurven geht deutlich hervor, daß die Schwärzung der Linien kontinuierlich von der kurzwelligen Seite ziemlich steil wächst und

* l. c., Fig. 2 und 3.

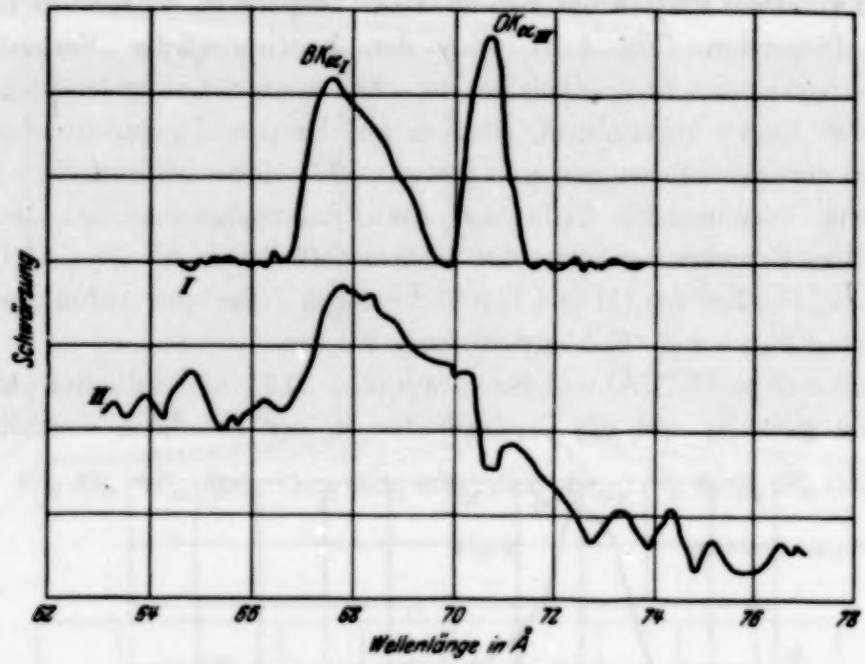


Fig. 6. Schwärzungskurve des Bors.
I vom Verfasser aufgenommen, II von Faust*.

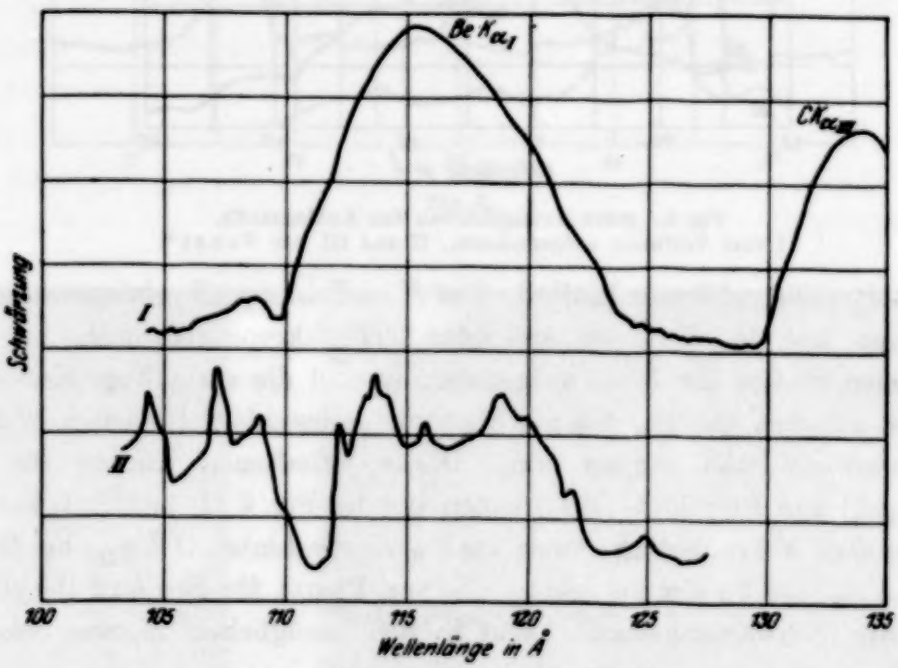


Fig. 7. Schwärzungskurve des Berylliums.
I vom Verfasser aufgenommen, II von Faust**.

* l. c., Fig. 7.
** l. c., Fig. 11.

nach der langwelligen auch kontinuierlich, aber langsamer abnimmt. Es dürfte aber etwas zu kühn sein, einige bestimmte Schlüsse über die Intensitätsverteilung in dem Wellenlängengebiet zu ziehen, über welches sich die von diesen Elementen erzeugte Strahlung ausbreitet, da ja die Möglichkeit vorliegt, daß das Aussehen der Schwärzungskurve, d. h. die Verschiebung des Maximums gegen kürzere Wellenlängen im Verhältnis zur Mitte des Strahlungsgebietes, nicht nur von der Intensitätsverteilung innerhalb der Strahlung abhängt, sondern auch von dem Registrierverfahren abhängig sein kann. Zur Bestimmung der wirklichen Linienbreite muß selbstverständlich die durch Spaltweite usw. bedingte Verbreiterung berücksichtigt werden. Aus den jetzt erhaltenen Schwärzungskurven dürfte man aber mit Sicherheit schließen können, daß sich die *K*-Strahlung der leichtesten Elemente kontinuierlich über ein gewisses Wellenlängengebiet ausbreitet, das durchaus nicht so groß sein kann, wie es Faust gefunden hat. So gibt er z. B. für Kohlenstoff eine Verbreiterung von über 5 Å an, während die vom Verfasser mikrophotometrierten Kohlenstofflinien nur etwas über 1 Å breit sind. Aus dem kontinuierlichen Verlauf der vom Verfasser aufgenommenen Kurven kann man ferner schließen, daß einige Komponenten, wie sie Faust gefunden hat, nicht reell sind. Die von dem erwähnten Verfasser gefundenen Diskontinuitäten können auf verschiedene Fehlerquellen zurückzuführen sein. Erstens geben schon ziemlich kleine periodische Fehler in dem benutzten Gitter bedeutende Verschiebungen in dem Aussehen der Linien*. Zweitens kann die Größe der Spaltöffnungen einwirken**. Wenn nämlich die Spaltöffnungen zu groß sind, wird das Aussehen der Linie von der Intensitätsverteilung im Brennfleck beeinflußt.

Die Tatsache, daß die von kondensierten Funken erzeugte Strahlung eines gewissen Elements in demselben Wellenlängengebiet sehr scharfe Linien gibt, wo die Röntgenstrahlung von demselben Stoff diffus ist, zeigt, daß ein beträchtlicher Unterschied zwischen den Arten der Erzeugung dieser beiden Strahlungstypen vorliegt. Während man es bei kondensierten Funken mit freien ionisierten Atomen zu tun hat, die voneinander weit entfernt sind, kommen bei der Erzeugung der Röntgenstrahlen nur feste Stoffe in Betracht, wo die Atome einander sehr nahe liegen und daher auch der Einwirkung der Nachbaratome unterworfen sind. Es sollte also für die leichtesten Elemente im festen Zustande eine Erweichung der Energiestufen auftreten, die das diffuse Aussehen der Linien in diesem Gebiet verursacht.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, September 1930.

* S. Fagerberg, ZS. f. Phys. **62**, 457, 1930.
** J. M. Cork, Phys. Rev. **36**, 665, 1930.

Über Intensitäten und Summenregeln in normalen Quadrupolmultipletts.

Von **A. Rubinowicz** in Lemberg.

(Eingegangen am 22. September 1930.)

Aus einer „Laporteschen Regel für die Quadrupolstrahlung" ergibt sich, daß Dipol- und Quadrupolmultipletts stets nur gesondert auftreten. Es werden die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten in einem normalen Quadrupolmultiplett bestimmt und mit ihrer Hilfe das Bestehen der Summenregeln für solche Multipletts erwiesen.

§ 1. Problemstellung und Formulierung der Summenregeln. Im folgenden sollen die Übergangswahrscheinlichkeiten in einem ausschließlich aus Quadrupollinien bestehenden, normalen Multiplett durch Formeln von ungefähr dem gleichen Geltungsbereich und der gleichen Handlichkeit ausgedrückt werden, wie sie die bekannten Sommerfeld-Hönlschen Formeln* im Falle der Dipolstrahlung besitzen. Die anzugebenden Übergangswahrscheinlichkeiten erfüllen auch hier Summenregeln, zu deren Formulierung wir uns zunächst wenden.

Bezeichnet man mit $W^{j\ l}_{j_1\ l_1}$ die Übergangswahrscheinlichkeit für eine Quadrupollinie, die dem Übergange $j, l \to j_1, l_1$ entspricht, mit g_j das statistische Gewicht eines stationären Zustandes mit der inneren Quantenzahl j, und berücksichtigt, daß bei einer Quadrupolstrahlung sich j höchstens um zwei Einheiten ändert, so wird man in Analogie zu den entsprechenden Regeln für Dipolmultipletts bei einem normalen Multiplett, das einzig und allein aus Quadrupollinien besteht, das Erfülltsein der beiden nachstehenden Summenregeln zu erwarten haben:

$$\left.\begin{aligned} W^{j\ l}_{j-2\ l_1} + W^{j\ l}_{j-1\ l_1} + W^{j\ l}_{j\ l_1} + W^{j\ l}_{j+1\ l_1} + W^{j\ l}_{j+2\ l_1} &= W^{l}_{l_1}, \\ g_{j-2}W^{j-2\ l}_{j\ l_1} + g_{j-1}W^{j-1\ l}_{j\ l_1} + g_j W^{j\ l}_{j\ l_1} + g_{j+1}W^{j+1\ l}_{j\ l_1} + g_{j+2}W^{j+2\ l}_{j\ l_1} &= \overline{W}^{l}_{l_1}, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

in denen die Größen $W^l_{l_1}$ und $\overline{W}^l_{l_1}$ von der inneren Quantenzahl j nicht mehr abhängen.

Und nun gilt es eine Schwierigkeit zu beseitigen, die aus der Tatsache entspringt, daß die obige Formulierung der Summenregeln ein ausschließlich

---

* A. Sommerfeld u. H. Hönl, Berl. Ber. phys.-math. Kl., S. 141, 1925. Bezüglich der weiteren Literatur vgl. den Artikel von W. Pauli im Handb. d. Phys., herausgeg. von H. Geiger u. Karl Scheel, Bd. XXIII, S. 243.

aus Quadrupollinien bestehendes Multiplett in Betracht zieht, und es zunächst denkbar ist, daß ein solches nur in Ausnahmsfällen zu finden wäre. Betrachten wir etwa ein Dipolmultiplett. Da die Dipolstrahlung nur eine erste Näherung darstellt, werden einerseits die Dipollinien in weiterer Näherung multipolmäßig strahlen, andererseits werden aber auch neue Linien zutage treten, die zwar als Dipollinien verboten, als Multipollinien aber erlaubt sind. Es hat also den Anschein, daß man infolge dieses durch das Dipollinienschema hindurchschimmernden Multipoluntergrundes einerseits die Summenregeln für die Dipolübergänge nur in erster Näherung formulieren und bestätigen kann, andererseits aber gar keine Handhabe besitzt, dies für die weiteren Multipol-, etwa Quadrupolstrahlungen zu tun, da die ihnen entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten nur in den das Dipolmultiplett vervollständigenden Multipollinien ungestört hervortreten, im übrigen aber durch die Dipolübergänge verdeckt werden.

Eine erste Klärung der Sachlage bringt die Bemerkung, daß der zeitliche Mittelwert der von einem Oszillator ausgestrahlten Gesamtenergie durch die Summe der zeitlichen Mittelwerte der ausgestrahlten Energie gegeben wird, die jeder in dem Oszillator enthaltene Multipol für sich allein, bei Abwesenheit der anderen, ausstrahlen würde. Dieser Tatbestand könnte zunächst zu einer klaren Fassung der Summenregeln führen. Es ist dann zu vermuten, daß die Summenregeln für jede strahlende Multipolart für sich so zu formulieren sind, als wären die anderen Multipole nicht vorhanden. Eine empirische Bestätigung der Summenregeln würde dann jedoch immer noch auf Schwierigkeiten stoßen.

Eine vollständige Beseitigung aller Zweifel ergibt sich aber, wenn man neben der Dipol- nur noch die Quadrupolstrahlung in Betracht zieht. Eine „Laportesche Regel für die Quadrupolstrahlung" zeigt nämlich, daß Dipol- und Quadrupolstrahlung einander ausschließen, so daß zwischen zwei $S, P, D \ldots$-Termgruppen immer nur Dipol- *oder* Quadrupolübergänge, niemals aber beide gleichzeitig bestehen können. Beim Vorhandensein von Dipolübergängen erhält man dann ein Dipolmultiplett, in dem die gewöhnlichen Summenregeln gelten; beim Vorhandensein von Quadrupolübergängen aber ein Quadrupolmultiplett mit den Summenregeln (1). Die in Rede stehende Regel ergibt sich einfach aus der Tatsache, daß für die Dipolstrahlung die mit den ersten Potenzen der Koordinaten gebildeten Momente, z. B.

$$\int \left(\sum_{\nu=1}^{n} z_\nu\right) \cdot \psi_\sigma \bar{\psi}_{\sigma'} \, d\tau_1 \cdots d\tau_n,$$

für die Quadrupolstrahlung aber die mit den zweiten Potenzen oder mit den Produkten von Koordinaten gebildeten Momente, wie z. B.

$$\int \Big(\sum_{\nu=1}^{n} z_\nu (x_\nu + i y_\nu)\Big)\, \psi_\sigma\, \bar{\psi}_{\sigma'}\, d\tau_1 \cdots d\tau_n$$

in Frage kommen. Da nun die Eigenfunktionen $\psi_\sigma(x_1, y_1, z_1; \ldots; x_n, y_n, z_n)$ bei einer räumlichen Spiegelung am Kerne (Ersetzen von x_ν, y_ν, z_ν durch $-x_\nu$, $-y_\nu$, $-z_\nu$) entweder ungeändert bleiben (gerade Terme) oder nur ihre Vorzeichen ändern (ungerade Terme), so sieht* man, daß ein Dipolübergang nur zwischen zwei ungleichartigen (also einem geraden und einem ungeraden), ein Quadrupolübergang aber nur zwischen zwei gleichartigen Termen stattfinden kann. Da jedoch jede Termgruppe $S, P, D \ldots$ entweder ausschließlich aus geraden oder ausschließlich aus ungeraden Termen besteht, können Dipol- und Quadrupolmultipletts, wie oben behauptet wurde, stets nur gesondert auftreten.

Ausreichend zur Bestimmung der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten in den Quadrupolmultipletts sind die Summenregeln, genau so wie bei der Dipolstrahlung, nur in besonders einfachen Fällen. Haben wir es z. B. mit dem Übergang zwischen einem mehrfachen und einem einfachen Term zu tun (etwa $S - D$), so verhalten sich die Intensitäten der Multiplettlinien wie die statistischen Gewichte der Einzelterme des mehrfachen Spektralterms. Auch bei einem Übergange zwischen zwei Dublettermen kann man mit Hilfe der Summenregeln die Intensitätsverhältnisse festlegen, wenn wegen der Auswahlregel für j ein Übergang entfällt**. Im Falle ${}^2P_{5/2,\,7/2} - {}^2F_{1/2,\,3/2}$ ist z. B. die Quadrupollinie ${}^2P_{7/2} - {}^2F_{1/2}$ verboten, und für die drei übrigbleibenden nichtverschwindenden Intensitäten erhält man aus den Summenregeln zwei lineare, homogene Gleichungen, aus denen sich die relativen Werte dieser Intensitäten berechnen lassen.

Wir bemerken noch, daß der Königsweg zum Nachweise der obigen Summenregeln durch die gruppentheoretischen Methoden führt. Es besteht auch keine Schwierigkeit, die von E. Wigner*** und J. v. Neumann und E. Wigner**** im Falle der Dipolstrahlung durchgeführten Beweise auf den Fall der Quadrupolstrahlung zu erweitern. Da aber im folgenden die

---

* Vgl. E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927; **45**, 601, 1927; J. v. Neumann u. E. Wigner, ebenda **49**, 73, 1928.

** Vgl. jedoch das ${}^2D - {}^2P$-Multiplett in § 5, wo alle vier Übergänge quadrupolmäßig gestattet sind.

*** E. Wigner, a. a. O.

**** J. v. Neumann u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **51**, 844, 1928.

dem praktischen Spektroskopiker, insbesondere dem Astrophysiker nützlichen Intensitäten der einzelnen Linien eines normalen Quadrupolmultipletts angegeben werden, wollen wir die Summenregeln im Wege der Rechnung bestätigen, schon um dadurch eine gewisse Kontrolle für die Richtigkeit der Intensitätsformeln zu erhalten.

§ 2. Allgemeines zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten. Bei der Bestätigung der Summenregeln für den Zeemaneffekt der Quadrupollinien ergab sich, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten solcher Linien in der Form†:

$$\left.\begin{aligned}
W^j_{j-2\,i_1^{\,l}} &= 3(j-1)\,j\,(2j-3)\,(2j-1)\,(A^j_{j-2\,i_1^{\,l}})^2\,w,\\
W^j_{j-1\,i_1^{\,l}} &= \tfrac{3}{2}(j-1)\,j\,(j+1)\,(2j-1)\,(A^j_{j-1\,i_1^{\,l}})^2\,w,\\
W^j_{j\;\;i_1^{\,l}} &= 2j\,(j+1)\,(2j-1)\,(2j+3)\,(A^j_{j\,i_1^{\,l}})^2\,w,\\
W^j_{j+1\,i_1^{\,l}} &= \tfrac{3}{2}j\,(j+1)\,(j+2)\,(2j+3)\,(A^j_{j+1\,i_1^{\,l}})^2\,w,\\
W^j_{j+2\,i_1^{\,l}} &= 3(j+1)\,(j+2)\,(2j+3)\,(2j+5)\,(A^j_{j+2\,i_1^{\,l}})^2\,w
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

darstellbar sind, wo w eine Konstante bedeutet.

Um die $A^j_{j_1\,i_1^{\,l}}$ anzugeben, bilden wir mit Hilfe der früher [a. a. O. Relation (8)] erklärten $\alpha^{j\;\;l\;\;n}_{j_1\,i_1\,n_1}$, die sozusagen als die vom Einfluß der magnetischen Quantenzahl m befreiten Koordinatenmatrizen angesehen werden können, zunächst die Ausdrücke††:

$$j^{\prime\prime}B^j_{j_1\,i_1^{\,l}} = \sum_{l'\,n'} \alpha^{j\;\;l\;\;n}_{j^{\prime\prime}\,l'\,n'}\,\alpha^{j^{\prime\prime}\;l'\;n'}_{j_1\,i_1\,n_1}, \quad (3)$$

---

† A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **61**, 338, 1930. Im Interesse einer klareren Übersicht wurden die a. a. O. benutzten Bezeichnungen hier abgeändert, und zwar entspricht dem früheren A, B, C hier $A^j_{j\,i_1^{\,l}}$, $A^j_{j-1\,i_1^{\,l}}$, $A^j_{j-2\,i_1^{\,l}}$, während A_ν und B_ν jetzt mit $^{j+\nu}B^j_{j\,i_1^{\,l}}$ bzw. $^{j+\nu}B^j_{j-1\,i_1^{\,l}}$ bezeichnet werden. Die a. a. O. berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten wurden hier noch durch $W^j_{j+1\,i_1^{\,l}}$ und $W^j_{j+2\,i_1^{\,l}}$ ergänzt. Wir bemerken, daß prinzipiell den gleichen Weg zur Berechnung der relativen Intensitäten in einem normalen Quadrupolmultiplett James H. Bartlett jr. (Phys. Rev. **34**, 1247, 1929) beschritten hat. Er beberücksichtigt aber nur gewisse Zwischenzustände, so daß die von ihm berechneten Intensitäten die Summenregeln nicht erfüllen. Außerdem gibt er für die Intensitäten keine geschlossenen Ausdrücke an, so daß ihre Berechnung in den einzelnen Spezialfällen noch gewisse Überlegungen erfordert.

†† Da die Eigenfunktionen der Atome antisymmetrisch sind, werden die Koordinatenmatrizen (wie übrigens alle Matrizen, die sich auf ein einzelnes aus der Gesamtheit der Atomelektronen beziehen) für alle Elektronen im Atom einander gleich. Die Rechnungen verlaufen daher a. a. O. sowie auch in der vorliegenden Arbeit für das Mehrelektronenproblem eines Atoms formal ebenso wie für Einelektronenprobleme.

aus denen sich die gesuchten $A^{j\ l}_{j_1\ l_1}$ (vgl. a. a. O. § 2) in nachstehender Weise zusammensetzen:

$$\left.\begin{aligned}
A^{j\ l}_{j-2\ l_1} &= {}^{j-1}B^{j\ l}_{j-2\ l_1},\\
A^{j\ l}_{j-1\ l_1} &= {}^{j}B^{j\ l}_{j-1\ l_1} + {}^{j-1}B^{j\ l}_{j-1\ l_1} = \frac{2j}{j-1}\,{}^{j}B^{j\ l}_{j-1\ l_1},\\
A^{j\ l}_{j\ l_1} &= \tfrac{1}{2}({}^{j}B^{j\ l}_{j\ l_1} - {}^{j+1}B^{j\ l}_{j\ l_1} - {}^{j-1}B^{j\ l}_{j\ l_1}) = (j+1)\,{}^{j+1}B^{j\ l}_{j\ l_1} - j\,{}^{j-1}B^{j\ l}_{l\ l_1},\\
A^{j\ l}_{j+1\ l_1} &= {}^{j}B^{j\ l}_{j+1\ l_1} + {}^{j+1}B^{j\ l}_{j+1\ l_1} = \frac{2(j+1)}{j+2}\,{}^{j}B^{j\ l}_{j+1\ l_1},\\
A^{j\ l}_{j+2\ l_1} &= {}^{j+1}B^{j\ l}_{j+2\ l_1}.
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Wie aus der Darstellung der drei mittleren $A^{j\ l}_{j_1\ l_1}$ ersichtlich ist, bestehen zwischen den in ihnen auftretenden ${}^{j'}B^{j\ l}_{j_1\ l_1}$ die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned}
&(j+1)\,{}^{j}B^{j\ l}_{j-1\ l_1} - (j-1)\,{}^{j-1}B^{j\ l}_{j-1\ l_1} = 0,\\
&{}^{j}B^{j\ l}_{j\ l_1} - (2j+3)\,{}^{j+1}B^{j\ l}_{j\ l_1} + (2j-1)\,{}^{j-1}B^{j\ l}_{j\ l_1} = 0,\\
&j\,{}^{j}B^{j\ l}_{j+1\ l_1} - (j+2)\,{}^{j+1}B^{j\ l}_{j+1\ l_1} = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Zur Berechnung der ${}^{j'}B^{j\ l}_{j_1\ l_1}$ bemerken wir, daß für normale Multipletts sich die $\alpha^{j\ l\ n}_{j_1\ l_1\ n_1}$ in der Form:

$$\alpha^{j\ l\ n}_{j_1\ l_1\ n_1} = \beta^{j\ l}_{j_1\ l_1}\,\gamma^{l\ n}_{l_1\ n_1} \quad (6)$$

darstellen lassen†, wo die $\gamma^{l\ n}_{l_1\ n_1}$ nur von den angefügten Indizes abhängen und die $\beta^{j\ l}_{j_1\ l_1}$ durch die nachstehenden Ausdrücke gegeben sind:

$$\left.\begin{aligned}
\beta^{j\ l}_{j\ l} &= \frac{R(j,l)}{j(j+1)},\\
\beta^{j\ l}_{j-1\ l} &= \beta^{j-1\ l}_{j\ \ l} = -\frac{\sqrt{P(j+l)\,Q(j-l-1)}}{j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}},\\
\beta^{j\ l}_{j\ l-1} &= \beta^{j\ l-1}_{j\ \ l} = \frac{\sqrt{P(j+l)\,Q(j-l)}}{j(j+1)},\\
\beta^{j-1\ l}_{j\ \ l-1} &= \beta^{j\ \ l-1}_{j-1\ l} = -\frac{\sqrt{Q(j-l-1)\,Q(j-l)}}{j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}},\\
\beta^{j\ l}_{j-1\ l-1} &= \beta^{j-1\ l-1}_{j\ \ \ l} = \frac{\sqrt{P(j+l-1)\,P(j+l)}}{j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}}.
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Die hier auftretenden Funktionen $P(j+l)$, $Q(j-l)$ und $R(j,l)$ sind durch:

$$\left.\begin{aligned}
P(j+l) &= (j+l)(j+l+1) - s(s+1),\\
-Q(j-l) &= (j-l)(j-l+1) - s(s+1) = P(j-l),\\
R(j,l) &= j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)
\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

† L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **57**, 835, 1929.

bestimmt, wo s das resultierende Spinmoment der Elektronen des betrachteten Atoms bedeutet. Alle in (7) nicht angeführten $\beta^{j}_{j_1\,l_1}{}^{l}$ verschwinden.

Mit Rücksicht auf das Folgende sei noch darauf hingewiesen, daß P und Q sich durch R in der nachstehenden Weise ausdrücken lassen:

$$\left.\begin{aligned} P(j+l) &= R(j,l) + 2jl, \\ Q(j-l) &= -R(j,l) + 2(j+1)l, \end{aligned}\right\} \tag{9a}$$

und daß für R die Rekursionsformeln gelten:

$$\left.\begin{aligned} R(j+1,l) &= R(j,l) + 2(j+1), \\ R(j,l+1) &= R(j,l) + 2(l+1). \end{aligned}\right\} \tag{9b}$$

Aus dem Obigen folgt nun für die Darstellung der ${}^{j^*}B^{j}_{j_1\,l_1}{}^{l}$: Da l sich in den $\beta^{j}_{j_1\,l_1}{}^{l}$ nach (7) höchstens um eine Einheit ändern kann und daher nach (6) das gleiche für die $\alpha^{j}_{j_1\,l_1}{}^{l}{}_{n_1}{}^{n}$ gilt, ergibt sich, daß bei der Bildung der durch (3) gegebenen ${}^{j^*}B^{j}_{j_1\,l_1}{}^{l}$ höchstens drei „Zwischenwerte" l' in Frage kommen. ${}^{j^*}B^{j}_{j_1\,l_1}{}^{l}$ ist daher durch höchstens drei einfache Summen nach n' von der Gestalt:

$$ {}^{j^*\,l^*}C^{j}_{j_1\,l_1}{}^{l} = \sum_{n'} \alpha^{j}_{j^*\,l^*}{}^{l}{}_{n'}{}^{n}\, \alpha^{j^*\,l^*}_{j_1\,l_1}{}^{n'}{}_{n_1} = \beta^{j}_{j^*\,l^*}{}^{l}\, \beta^{j^*\,l^*}_{j_1\,l_1}{}^{l^*}\, {}^{l^*}D^{l}_{l_1} \tag{10}$$

ausdrückbar, wenn

$$ {}^{l^*}D^{l}_{l_1} = \sum_{n'} \gamma^{l}_{l^*\,n'}{}^{n}\, \gamma^{l^*\,n'}_{l_1\,n_1} $$

gesetzt wird.

Bevor wir in dem nächsten Paragraphen zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten in den einzelnen Spezialfällen übergehen, sei hier noch auf eine einfache Folgerung hingewiesen, die sich schon aus der Form der Darstellung der Übergangswahrscheinlichkeiten im Falle der Quadrupolstrahlung ergibt. Da die für die Dipolstrahlung maßgebenden Koordinatenmatrizen, abgesehen vom Einfluß der magnetischen Quantenzahl m, durch die $\alpha^{j}_{j_1\,l_1}{}^{l}{}_{n_1}{}^{n}$ gegeben sind, folgt unmittelbar aus (2), (3) und (4), daß zwischen zwei stationären Zuständen nur dann ein Quadrupolübergang bestehen kann, wenn es noch weitere stationäre Zustände gibt, die mit jedem der beiden in Betracht gezogenen Quantenzuständen Dipollinien liefern†. Beachtet man nun, daß j bei einem Dipolübergang sich höchstens um eine Einheit ändert, so folgt aus der obigen Feststellung, daß bei einer Quadrupolstrahlung sich j höchstens um 2 ändern kann, und aus der Laporteschen Regel für Dipolübergänge ergibt sich die analoge Regel für Quadrupolübergänge††. Schließlich sieht man, daß jede Spektrallinie, deren

† Vom Standpunkte der älteren Quantentheorie wurde dies von J. Franck und P. Jordan bemerkt (Handb. d. Phys., herausgeg. von H. Geiger u. Karl Scheel, Bd. XXIII, S. 702).

†† Anmerkung bei der Korrektur. Dieser Weg zur Herleitung der „Laporteschen Regel für die Quadrupolstrahlung" wird von L. D. Huff und W. V. Houston (Phys. Rev. **36**, 842, 1930) beschritten.

Schwingungszahl $\nu_{\alpha\beta} = \nu_\alpha - \nu_\beta$ sich als Summe oder Differenz der Schwingungszahlen $\nu_{\alpha\gamma}$ und $\nu_{\gamma\beta}$ bzw. $\nu_{\beta\gamma}$ zweier Dipollinien darstellen läßt, für die also:

$$\nu_{\alpha\beta} = \nu_{\alpha\gamma} + \nu_{\gamma\beta} = \nu_{\alpha\gamma} - \nu_{\beta\gamma}$$

gilt, beim Fehlen einer äußeren Einwirkung als eine Quadrupollinie anzusprechen ist.

§ 3. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in den einzelnen Spezialfällen. Die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten für die Quadrupollinien muß für die einzelnen Multipletts, die Übergängen mit verschiedener Änderung der Quantenzahl l entsprechen, gesondert erfolgen. Es genügt jedoch, die Übergänge von l nach $l_1 = l-2$, $l-1$ und l zu betrachten, da die Übergänge nach $l_1 = l+1$ und $l+2$ sich aus den nach $l-1$ und $l-2$ einfach ergeben. Mit Rücksicht darauf, daß die Koordinatenmatrizen hermiteisch sind, kann man nämlich mit Hilfe von (2), (3) und (4) zeigen, daß ebenso wie bei der Dipolstrahlung auch in unserem Falle:

$$g_j W^{j\ l}_{j_1\ l_1} = g_{j_1} W^{j_1\ l_1}_{j\ l} \tag{11}$$

ist.

Bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten hat man nun in den einzelnen Spezialfällen folgendes zu beachten:

α) $l \to l-2$. Dieser Fall ist am einfachsten zu erledigen, da hier in dem Ausdruck (3) für ${}^{j^*}B^{j\ l}_{j_1\ l-2}$ nur der eine Zwischenwert $l' = l-1$ möglich ist. Wir erhalten somit nach (10):

$${}^{j^*}B^{j\ l}_{j_1\ l-2} = {}^{j^*\ l-1}C^{j\ l}_{j_1\ l-2} = \beta^{j\ l}_{j^*\ l-1}\,\beta^{j^*\ l-1\ l-1}_{j_1\ l-2} D^l_{l-2}$$

und die Übergangswahrscheinlichkeiten ergeben sich schließlich nach (2), (4) und (7) bis auf den gemeinsamen, nur von l abhängigen Faktor $3\,({}^{l-1}D^l_{l-2})^2 w$ zu:

$$\left.\begin{aligned}
W^{j\ l}_{j-2\ l-2} &= \frac{P(j+l-3)\,P(j+l-2)\,P(j+l-1)\,P(j+l)}{(j-1)\,j\,(2j-1)\,(2j+1)}, \\
W^{j\ l}_{j-1\ l-2} &= 2\,\frac{P(j+l-2)\,P(j+l-1)\,P(j+l)\,Q(j-l)}{(j-1)\,j\,(j+1)\,(2j+1)}, \\
W^{j\ l}_{j\ l-2} &= 6\,\frac{P(j+l-1)\,P(j+l)\,Q(j-l)\,Q(j-l+1)}{j\,(j+1)\,(2j-1)\,(2j+3)}, \\
W^{j\ l}_{j+1\ l-2} &= 2\,\frac{P(j+l)\,Q(j-l)\,Q(j-l+1)\,Q(j-l+2)}{j\,(j+1)\,(j+2)\,(2j+1)}, \\
W^{j\ l}_{j+2\ l-2} &= \frac{Q(j-l)\,Q(j-l+1)\,Q(j-l+2)\,Q(j-l+3)}{(j+1)\,(j+2)\,(2j+1)\,(2j+3)}.
\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die Relationen (5) zwischen den hier in Betracht kommenden ${}^{j^*}B^{j}_{j_1\,l}{}^{l}_{l_1}$ sind von selbst erfüllt.

$\beta)$ $l \to l-1$. Nunmehr stehen in (3) für die Zwischenwerte l' die Möglichkeiten l und $l-1$ zur Verfügung. Daher wird nach (10):

$$\begin{aligned} {}^{j^*}B^{j}_{j_1\,l-1}{}^{l}_{l-1} &= {}^{j^*\,l}C^{j}_{j_1\,l-1}{}^{l}_{l-1} + {}^{j^*\,l-1}C^{j}_{j_1\,l-1}{}^{l}_{l-1} \\ &= \beta^{j}_{j^*\,l}{}^{l}\beta^{j^*\,l}_{j_1\,l-1}{}^{l}D^{l}_{l-1} + \beta^{j}_{j^*\,l-1}{}^{l}\beta^{j^*\,l-1}_{j_1\,l-1}{}^{l-1}D^{l}_{l-1}. \end{aligned} \tag{13}$$

Setzt man hier für die $\beta^{j}_{j_1\,l_1}{}^{l}$ die Werte (7) ein, so kann man zunächst, etwa mit Benutzung von (9a) und (9b), nach einiger Rechnung feststellen, daß jede einzelne, in (5) enthaltene Relation das Bestehen des Zusammenhanges:

$$(l+1)\,{}^{l}D^{l}_{l-1} - (l-1)\,{}^{l-1}D^{l}_{l-1} = 0 \tag{14}$$

fordert, der formell der ersten Relation (5) vollständig analog gebaut ist. Aus (14) folgt aber, daß (13) in der Form:

$${}^{j^*}B^{j}_{j_1\,l-1}{}^{l}_{l-1} = [(l-1)\,\beta^{j}_{j^*\,l}{}^{l}\beta^{j^*\,l}_{j_1\,l-1} + (l+1)\,\beta^{j}_{j^*\,l-1}{}^{l}\beta^{j^*\,l-1}_{j_1\,l-1}]\,\frac{{}^{l}D^{l}_{l-1}}{l-1}$$

ausgedrückt werden kann. Mit Hilfe von (2), (4) und (7) ergeben sich dann, bis auf den gemeinsamen Faktor $\dfrac{12}{(l-1)^2}\,({}^{l}D^{l}_{l-1})^2\,w$, die Übergangswahrscheinlichkeiten in unserem Falle zu:

$$\left.\begin{aligned} W^{j}_{j-2\,l-1}{}^{l} &= \frac{P(j+l-2)\,P(j+l-1)\,P(j+l)\,Q(j-l-1)}{(j-1)\,j\,(2j-1)\,(2j+1)}, \\ W^{j}_{j-1\,l-1}{}^{l} &= \frac{1}{2}\frac{P(j+l-1)\,P(j+l)}{(j-1)\,j\,(j+1)\,(2j+1)}[(l-1)\,R(j,l)-(l+1)\,Q(j-l)]^2\,\frac{1}{l^2}, \\ W^{j}_{j\,l-1} &= \frac{3}{2}\frac{P(j+l)\,Q(j-l)}{j\,(j+1)\,(2j-1)\,(2j+3)}[(l-1)\,R(j,l)+(l+1)\,R(j,l-1)]^2\,\frac{1}{l^2}, \\ W^{j}_{j+1\,l-1}{}^{l} &= \frac{1}{2}\frac{Q(j-l)\,Q(j-l+1)}{j\,(j+1)\,(j+2)\,(2j+1)}[(l-1)\,R(j,l)+(l+1)\,P(j+l)]^2\,\frac{1}{l^2}, \\ W^{j}_{j+2\,l-1}{}^{l} &= \frac{P(j+l+1)\,Q(j-l)\,Q(j-l+1)\,Q(j-l+2)}{(j+1)\,(j+2)\,(2j+1)\,(2j+3)}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

$\gamma)$ $l \to l$. Hier muß man in (10) für l^* alle drei Möglichkeiten: l, $l \pm 1$ berücksichtigen, so daß

$${}^{j^*}B^{j}_{j_1\,l}{}^{l} = \beta^{j}_{j^*\,l-1}{}^{l}\beta^{j^*\,l-1}_{j_1\,l}{}^{l-1}D^{l}_{l} + \beta^{j}_{j^*\,l}{}^{l}\beta^{j^*\,l}_{j_1\,l}{}^{l}D^{l}_{l} + \beta^{j}_{j^*\,l+1}{}^{l}\beta^{j^*\,l+1}_{j_1\,l}{}^{l+1}D^{l}_{l}$$

wird. Damit die Relationen (5) erfüllt sind, müssen aber die drei Koeffizienten ${}^{r}D_l^l$, wie man nach einiger, etwa mit Hilfe von (9a) und (9b) durchzuführender Rechnung einsieht, die Gleichung

$$ {}^{l}D_l^l - (2l+3)\cdot {}^{l+1}D_l^l + (2l-1)\,{}^{l-1}D_l^l = 0 \qquad (16)$$

befriedigen, die mit der zweiten Relation (5) eine formelle Verwandtschaft aufweist. Wie man sich durch Rechnung überzeugen kann, treten dann in den Ausdrücken für die $A^j_{j_1\,l}$ die ${}^{r}D_l^l$ nur in der Kombination [vgl. (16)]:

$$ {}^{l}D_l^l - {}^{l+1}D_l^l - {}^{l-1}D_l^l = 2\left((l+1)\,{}^{l+1}D_l^l - l\,{}^{l-1}D_l^l\right)$$

auf, so daß man die Übergangswahrscheinlichkeiten $W^j_{j_1\,l}$ nach (2), (4), (7), (9a), (9b) und (16) bis auf den gemeinsamen Faktor $3\,({}^{l}D_l^l - {}^{l+1}D_l^l - {}^{l-1}D_l^l)^2 w$ in der Form:

$$\left.\begin{aligned}
W^j_{j-2\,l} &= \frac{P(j+l-1)\,P(j+l)\,Q(j-l-2)\,Q(j-l-1)}{(j-1)\,j\,(2j-1)\,(2j+1)},\\
W^j_{j-1\,l} &= 2\,\frac{P(j+l)\,Q(j-l-1)}{(j-1)\,j\,(j+1)\,(2j+1)}\,[R(j,l)-(j+1)]^2,\\
W^j_{j\,l} &= \frac{2}{3}\,\frac{[3\,R(j,l)\,(R(j,l)-1)-4\,j\,(j+1)\,l\,(l+1)]^2}{j\,(j+1)\,(2j-1)\,(2j+3)},\\
W^j_{j+1\,l} &= 2\,\frac{P(j+l+1)\,Q(j-l)}{j\,(j+1)\,(j+2)\,(2j+1)}\,[R(j,l)+j]^2,\\
W^j_{j+2\,l} &= \frac{P(j+l+1)\,P(j+l+2)\,Q(j-l)\,Q(j-l+1)}{(j+1)\,(j+2)\,(2j+1)\,(2j+3)}
\end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

darstellen kann.

§ 4. Summenregeln. Die Aufgabe, die Summenregeln für die Quadrupolstrahlung zu bestätigen, vereinfacht sich, wenn man bemerkt, daß wegen (11) die beiden Summenregeln (1) wechselseitig ineinander übergehen, wobei $W^l_{l_1} = \overline{W}^{l_1}_{l}$ wird. Wir können uns daher im folgenden auf die Bestätigung der ersten Summenregel in (1) beschränken.

Will man die in Rede stehende Aufgabe durch direkte Rechnung mit Hilfe der angegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten lösen, so erweisen sich dabei die nachstehenden, den Summenregeln für die Dipolstrahlung zugrunde liegenden Relationen* als sehr nützlich:

$$\left.\begin{aligned}
V^l_{l-1}(j) &\equiv \frac{P(j+l-1)P(j+l)}{j\,(2j+1)} + \frac{P(j+l)Q(j-l)}{j\,(j+1)} + \frac{Q(j-l)\,Q(j-l+1)}{(j+1)\,(2j+1)} = 4l(2l-1),\\
V^l_{l}(j) &\equiv \frac{P(j+l)Q(j-l-1)}{j\,(2j+1)} + \frac{R^2(j,l)}{j\,(j+1)} + \frac{P(j+l+1)Q(j-l)}{(j+1)\,(2j+1)} = 4l\,(l+1),\\
V^{l-1}_{l}(j) &\equiv \frac{Q(j-l-1)\,Q(j-l)}{j\,(2j+1)} + \frac{P(j+l)Q(j-l)}{j\,(j+1)} + \frac{P(j+l)\,P(j+l+1)}{(j+1)\,(2j+1)} = 4l(2l+1).
\end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

* A. Sommerfeld u. H. Hönl, a. a. O.

Wir besprechen nun die Bestätigung der ersten Summenregel in (1) der Reihe nach in den einzelnen Spezialfällen:

α) $l \to l-2$. Dieser Fall ist am einfachsten zu erledigen. Bildet man nämlich mit Hilfe von (18):

$$V_{l-1}^{l}(j)\,V_{l-\frac{1}{2}}^{l-1}(j) = \frac{P(j+l-1)\,P(j+l)}{j(2j+1)}\,V_{l-\frac{1}{2}}^{l-1}(j-1)$$

$$+\frac{P(j+l)\,Q(j-l)}{j(j+1)}\,V_{l-\frac{1}{2}}^{l-1}(j)+\frac{Q(j-l)\,Q(j-l+1)}{(j+1)(2j+1)}\,V_{l-\frac{1}{2}}^{l-1}(j+1),$$

so erkennt man ohne weiteres, daß dieser nach (18) von j unabhängige Ausdruck nichts anderes als die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten (12) darstellt. Damit ist die erste Summenregel in (1) für den Fall $l \to l-2$ bewiesen.

β) $l \to l-1$. Zur Bestätigung der Summenregel in diesem Falle bilden wir zunächst den nach (18) von j unabhängigen Ausdruck:

$$V_{l}^{l}(j)\,V_{l-1}^{l}(j) = \frac{P(j+l)\,Q(j-l-1)}{j(2j+1)}\,V_{l-1}^{l}(j-1)+\frac{R^2(j,l)}{j(j+1)}\,V_{l-1}^{l}(j)$$

$$+\frac{P(j+l+1)\,Q(j-l)}{(j+1)(2j+1)}\,V_{l-1}^{l}(j+1)$$

$$=\frac{P(j+l-2)\,P(j+l-1)\,P(j+l)\,Q(j-l-1)}{(j-1)\,j(2j-1)(2j+1)}$$

$$+\frac{P(j+l-1)\,P(j+l)}{j^2(2j+1)}\left(\frac{R^2(j,l)}{j+1}+\frac{Q^2(j-l-1)}{j-1}\right)$$

$$+P(j+l)\,Q(j-l)\left(\frac{P^2(j+l+1)}{(j+1)^2(2j+1)(2j+3)}\right.$$

$$\left.+\frac{R^2(j,l)}{j^2(j+1)^2}+\frac{Q^2(j-l-1)}{j^2(2j-1)(2j+1)}\right)$$

$$+\frac{Q(j-l)\,Q(j-l+1)}{(j+1)^2(2j+1)}\left(\frac{P^2(j+l+1)}{j+2}+\frac{R^2(j,l)}{j}\right)$$

$$+\frac{P(j+l+1)\,Q(j-l)\,Q(j-l+1)\,Q(j-l+2)}{(j+1)(j+2)(2j+1)(2j+3)}. \quad (19)$$

Betrachtet man nun die Differenz zwischen der Summe W^l_{l-1} der Übergangswahrscheinlichkeiten (15) und dem obigen Ausdrucke (19), so sieht man, daß in dieser Differenz:

$$W^l_{l-1} - V^l_l(j)\, V^l_{l-1}(j) \tag{20}$$

das erste und letzte in (19) enthaltene Glied sich gegen $W^j_{j-2\,l-1}$ bzw. $W^j_{j+2\,l-1}$ weghebt. (20) stellt dann einen Ausdruck dar, der nach $P(j+l-1)\,P(j+l)$, $P(j+l)\,Q(j-l)$ und $Q(j-l)\,Q(j-l+1)$ geordnet werden kann. Drückt man nun alle P, Q und R, die in den mit den obigen Faktoren multiplizierten Gliedern in (20) auftreten, mittels (9a) und (9b) durch $R(j,l)$ aus, so erkennt man, daß (20) nichts anderes als $-2V^l_{l-1}(j)$ darstellt. Damit haben wir W^l_{l-1} durch die von j unabhängigen $V^l_{l_1}(j)$ dargestellt und mithin die Summenregel bewiesen.

$\gamma)$ $l \to l$. Bildet man mit Hilfe von (18) den von j unabhängigen Ausdruck:

$$\begin{aligned}
V^l_l(j)\, V^l_l(j) &= \frac{P(j+l)\,Q(j-l-1)}{j(2j+1)}\, V^l_l(j-1) + \frac{R^2(j,l)}{j(j+1)}\, V^l_l(j) \\
&+ \frac{P(j+l+1)\,Q(j-l)}{(j+1)(2j+1)}\, V^l_l(j+1) \\
&= \frac{P(j+l-1)\,P(j+l)\,Q(j-l-2)\,Q(j-l-1)}{(j-1)\,j\,(2j-1)(2j+1)} \\
&+ \frac{P(j+l)\,Q(j-l-1)}{j^2(2j+1)}\left(\frac{R^2(j,l)}{j+1} + \frac{R^2(j-1,l)}{j-1}\right) \\
&+ \frac{P^2(j+l+1)Q^2(j-l)}{(j+1)^2(2j+1)(2j+3)} + \frac{R^4(j,l)}{j^2(j+1)^2} + \frac{P^2(j+l)Q^2(j-l-1)}{j^2(2j-1)(2j+1)} \\
&+ \frac{P(j+l+1)\,Q(j-l)}{(j+1)^2(2j+1)}\left(\frac{R^2(j,l)}{j} + \frac{R^2(j+1,l)}{j+2}\right) \\
&+ \frac{P(j+l+1)\,P(j+l+2)\,Q(j-l)\,Q(j-l+1)}{(j+1)(j+2)(2j+1)(2j+3)}
\end{aligned} \tag{21}$$

und betrachtet die Differenz zwischen der Summe W^l_l der Übergangswahrscheinlichkeiten (17) und dem Ausdruck (21), d. h.:

$$W^l_l - V^l_l(j)\, V^l_l(j), \tag{22}$$

so hebt sich auch hier das erste und letzte in (21) auftretende Glied gegen $W^j_{j-2\,l}$ bzw. $W^j_{j+2\,l}$ weg. Werden dann in (22) die mit $P(j+l)\,Q(j-l-1)$ und die mit $P(j+l+1)\,Q(j-l)$ multiplizierten, sowie alle übrigbleibenden

Glieder nach (9a) und (9b) durch $R(j, l)$ ausgedrückt, so erweist sich (22) gleich $-2V_l^l(j) - \frac{16}{5}l^2(l+1)^2$ und somit als von j unabhängig.

Um den Beweis der ersten Summenregel in (1) und damit nach dem früher Gesagten den Beweis der beiden Summenregeln (1) vollständig zu geben, müßte man die erste Summenregel noch in den Fällen $l \to l+1$ und $l \to l+2$ bestätigen. Es ist aber wohl nicht notwendig, darauf näher einzugehen, da die Rechnung hier unter Benutzung von $V_l^{l-1}(j)$ ganz nach dem Muster der Fälle α) und β) verläuft.

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung. An dem vorliegenden Beobachtungsmaterial ist es unmöglich, die Intensitätsformeln oder wenigstens die Summenregeln für die Quadrupolstrahlung auch nur annähernd ebenso genau zu prüfen, wie dies für die Dipolstrahlung mit den Sommerfeld-Hönlschen Relationen und den entsprechenden Summenregeln bereits geschehen ist. Für den Vergleich mit unseren Intensitätsformeln kommen ja nur „verbotene" Multipletts in Betracht, die beim Fehlen einer äußeren Einwirkung, insbesondere seitens der Ionenfelder, ausgestrahlt werden; Übergänge, die beim Fehlen eines elektrischen Feldes quadrupolmäßig erfolgen, können nämlich beim Vorhandensein eines solchen dipolmäßig verlaufen. Dadurch werden wir gezwungen, zunächst, d. h. solange es experimentell z. B. mit Hilfe des Zeemaneffektes nicht entschieden ist*, welche im Laboratorium erzeugten verbotenen Multipletts durch Quadrupolübergänge zustande kommen, auf das Heranziehen solcher „verbotener" Linien zum Vergleich mit unseren Ergebnissen zu verzichten und uns auf die in den Nebeln und einigen Sternen auftretenden zu beschränken. Die Zahl der hier** als Quadrupolübergänge identifizierten Spektrallinien ist aber nicht groß und davon scheiden noch alle Interkombinationslinien für die Prüfung unserer Intensitätsformeln und Summenregeln aus.

Dies bedingt, daß wir die aufgelösten Quadrupolmultipletts, die I. S. Bowen angibt, die aber alle aus Interkombinationslinien bestehen, zum Vergleich mit der Theorie nicht heranziehen können. Nur um eine Gelegenheit zu haben, in einem einfachen Falle die Intensitätsformeln für die Quadrupolstrahlung denen für die Dipolstrahlung gegenüberzustellen, betrachten wir die Intensitätsverteilung in dem unaufgelösten O II-Multiplett $^2D - {}^2P$. Nach (11) und (15) berechnet man hier für eine Quadru-

* R. Frerichs u. J. S. Campbell, Phys. Rev. **36**, 151, 1930.

** Vgl. das schöne Referat von F. Becker u. W. Grotrian, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. VII, 1928. Ferner I. S. Bowen, Nature **123**, 450, 1929 (S II-Linien); Paul W. Merrill, Contr. fr. the Mount Wilson Observatory, Nr. 354 u. 355 (Astrophys. Journ. **67**, 391 u. 405, 1928).

polstrahlung die in dem nachstehenden Schema den Wellenlängen in Klammern beigefügten Intensitäten*:

	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$
$^2D_{5/2}$	7324 (7)	7321 (2)
$^2D_{3/2}$	7335 (3)	7332 (3)

Im Falle einer Dipolstrahlung erhält man dagegen schon mit Hilfe der Summenregeln die Intensitätsverteilung:

	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$
$^2D_{5/2}$	9	0
$^2D_{3/2}$	1	5

Die Tatsache, daß statt des ganzen, hier angegebenen Multipletts nur eine bei 7325 Å gelegene Spektrallinie beobachtet wurde, steht nicht im Widerspruche mit der berechneten Intensitätsverteilung, da das Multiplett nur mit einem Instrument von der Dispersion 600 Å/mm aufgenommen wurde und daher nicht aufgelöst werden konnte**. Die Lage des Schwerpunktes der Intensitäten dieses Multipletts berechnet sich unter der Annahme einer Quadrupolstrahlung zu 7324,4 Å.

Zu einer Prüfung unserer Ergebnisse stehen uns nur die von Merrill (a. a. O.) im Spektrum von η-Carinae entdeckten und dann im Spektrum von A. D. 45677 wiedergefundenen verbotenen Fe II-Multipletts zur Verfügung. Die in Klammern den Wellenlängen im folgenden beigefügten Intensitäten entnehme ich einer brieflichen Mitteilung von Herrn Merrill***, der mit Fräulein Burwell die Intensitäten der verbotenen Fe II-Linien in η-Carinae auf den von Moore und Sanford in Chile in den Jahren 1913 und 1914 erhaltenen Aufnahmen einer Durchsicht unterzogen hat. Diese bloß mit dem

* Für das gleiche Multiplett schätzt Bartlett (a. a. O.) die Intensitäten unter der Annahme, daß nur die $^2P_{1/2,\,3/2}$-Zustände als Zwischenzustände in Frage kommen, in der nachstehenden Weise ab:

	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$
$^2D_{5/2}$	10,8	1,8
$^2D_{3/2}$	2,8	4,3

** Vgl. I. S. Bowen, Astrophys. Journ. 67, 1, 1928; Bartlett (a. a. O.) scheint diese Tatsache übersehen zu haben.

*** Für die überaus große Freundlichkeit, mit der Herr Paul W. Merrill die Intensitätsangaben von Moore und Sanford einer Überprüfung unterzogen hat, möchte ich ihm auch hier herzlichst danken.

Auge vorgenommenen Schätzungen sind sicherlich sorgfältiger und genauer als die ursprünglich von Moore und Sanford selbst (vgl. Merrill a. a. O.) angegebenen, stützen sich jedoch ebensowenig wie jene auf eine photometrische Kontrolle. Ein Fragezeichen statt einer Intensitätsangabe bedeutet, daß die betreffende Linie von einer anderen überlagert wird, das Fehlen einer Intensitätsangabe, daß sie nicht beobachtet wurde.

Als erstes Beispiel bringen wir das $a\,{}^6D$ — $a\,{}^6S$-Multiplett:

	$a\,{}^6D_{9/2}$	$a\,{}^6D_{7/2}$	$a\,{}^6D_{5/2}$	$a\,{}^6D_{3/2}$	$a\,{}^6D_{1/2}$
$a\,{}^6S_{5/2}$	4287,40 (10,0)	4359,34 (?)	4413,79 (5,4)	4452,09 (3,5)	4474,90 (1,6)

Gemäß der Summenregel sollten sich hier die Intensitäten wie 10 : 8 : 6 : 4 : 2 verhalten, also etwa durch 9 : 7,2 : 5,4 : 3,6 : 1,8 gegeben sein. Die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist hier wohl als sehr befriedigend anzusehen.

Als zweites und letztes Beispiel sei das $a\,{}^4F'$ — $a\,{}^4G$-Multiplett angeführt.

	$a\,{}^4F'_{9/2}$	$a\,{}^4F'_{7/2}$	$a\,{}^4F'_{5/2}$	$a\,{}^4F'_{3/2}$
$a\,{}^4G_{11/2}$	4243,97 (8,0)	4346,87 (1,0)	—	—
$a\,{}^4G_{9/2}$	4177,22 (0,6)	4276,87 (3,4)	4352,80 (?)	—
$a\,{}^4G_{7/2}$	4146,7	4244,85 (0,9)	4319,64 (1,7)	4372,46 (0,8)
$a\,{}^4G_{5/2}$	4134,0	4231,6	4305,90 (0,8)	4358,38 (?)

Mit Hilfe von (15) berechnet man die nachstehende Intensitätsverteilung:

	$a\,{}^4F'_{9/2}$	$a\,{}^4F'_{7/2}$	$a\,{}^4F'_{5/2}$	$a\,{}^4F'_{3/2}$
$a\,{}^4G_{11/2}$	279,6 (8,0)	43,0 (1,0)	—	—
$a\,{}^4G_{9/2}$	60,5 (0,6)	155,5 (3,4)	52,8 (?)	—
$a\,{}^4G_{7/2}$	5,4	71,1 (0,9)	99,0 (1,7)	39,5 (0,8)
$a\,{}^4G_{5/2}$	0,1	6,9	55,5 (0,8)	98,7 (?)

Um die Übersicht zu erleichtern, sind den berechneten die beobachteten Intensitäten aus der vorigen Tabelle beigefügt. Man erkennt, daß die drei nicht beobachteten Linien die kleinsten berechneten Intensitäten, nämlich 6,9, 5,4 und 0,1 aufweisen, während die berechnete Intensität der schwächsten noch beobachteten Linie 39,5 beträgt. Man sieht auch, daß — mit Ausnahme der schwachen Linien — die berechneten Intensitäten sich mit den beobachteten gleichsinnig ändern. Es entspricht nämlich:

der berechneten Intensität . .	279,6	155,5	99,0	71,1	60,5	55,5	43,0	39,5
die beobachtete Intensität . .	8,0	3,4	1,7	0,9	0,6	0,8	1,0	0,8

Den beiden mit einem Fragezeichen versehenen Linien mit den berechneten Intensitäten 98,7 und 52,8 sollten somit, wenn sie nicht mit anderen Linien zusammenfallen würden, etwa die beobachteten Intensitäten 2 und 1 entsprechen.

Mit Hilfe von (17) kann man auch leicht die Intensitätsverteilung in dem von Merrill angegebenen $a\,{}^4F' - b\,{}^4F'$-Multiplett bestimmen. Von einer Wiedergabe dieses Multipletts soll hier aber abgesehen werden, da es den Anschein hat, als seien die Spektrallinien von der Wellenlänge 4947 Å aufwärts, aus denen zum großen Teil das Multiplett besteht, nicht mehr aufgezeichnet worden, was insofern erklärlich ist, als nach einer Mitteilung von Herrn Merrill die von Moore und Sanford benutzte photographische Platte schon für größere Wellenlängen als etwa 4861 Å (H_β) eine geringere Empfindlichkeit besitzt.

Zur Kontrolle der Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Intensitäten in den Quadrupolmultipletts von Fe II wurde die Intensitätsverteilung in einigen Dipolmultipletts* mit Hilfe der Sommerfeld-Hönlschen Formeln berechnet und mit den Intensitätsangaben von Moore und Sanford in dem Spektrum von η-Carinae verglichen. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten war ungefähr die gleiche wie bei den angeführten Quadrupolmultipletts.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die Quadrupolauswahlregel für die innere Quantenzahl j, sowie die Laportesche Regel für die Quadrupolstrahlung ausnahmslos bei allen verbotenen Spektrallinien, also auch bei den Interkombinationslinien, durch das bisher in den Nebel- und Sternspektren vorliegende Material bestätigt werden.

---

* H. N. Russell, Astrophys. Journ. **64**, 194, 1926.

Die Beziehung zwischen den paramagnetischen Eigenschaften der Moleküle und ihrer chemischen Konstitution.

Von D. M. Bose in Calcutta.

(Eingegangen am 28. Juli 1930.)

In den letzten Jahren sind sehr viele Untersuchungen über die Beziehung zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Konstitution der Verbindungen derjenigen Elemente ausgeführt worden, die zu den verschiedenen Übergangsgruppen gehören. Für diese Verbindungen lassen sich aus der Kenntnis ihrer magnetischen Eigenschaften einige interessante Schlüsse auf die Art der in ihnen auftretenden chemischen Bindungen ziehen. In der vorliegenden Arbeit wird eine vergleichende Untersuchung der magnetischen Eigenschaften einfacher und komplexer Verbindungen für die Elemente der drei Übergangsgruppen (Eisen-, Palladium- und Platingruppe) durchgeführt. Es haben sich zwischen ähnlichen Verbindungen entsprechender, zu den verschiedenen Gruppen gehörender Elemente einige interessante Ähnlichkeiten und Unterschiede gezeigt, so ist z. B. $NiCl_2$ paramagnetisch, während $PdCl_2$ und $PtCl_2$ diamagnetisch sind. Beispiele für unstetige Änderungen der magnetischen Eigenschaften in einer Reihe ähnlicher Verbindungen werden im einzelnen später diskutiert werden.

Ich habe in einer Reihe von Arbeiten versucht, die Elektronenverteilung in den Valenzschalen paramagnetischer Ionen einfacher Salze zu ihren magnetischen Momenten in Beziehung zu setzen. Ich habe auch eine empirische Formel gegeben, mit deren Hilfe die magnetischen Momente komplexer Verbindungen aus der „effektiven Atomzahl" des zentralen koordinierenden Atoms vorausgesagt werden können, wobei die erwähnte Zahl nach einer von Sidgwick gegebenen Regel berechenbar ist. Es wurde auch der Versuch gemacht, eine theoretische Deutung dieser Formel zu geben, die die magnetischen Momente einer großen Zahl von komplexen Verbindungen befriedigend wiedergibt, deren Suszeptibilitäten im wesentlichen von Rosenbohm u. a. gemessen worden sind. Seither haben Ray und Bhar, Biltz u. a. die Suszeptibilitäten einer großen Zahl komplexer Verbindungen in der Hauptsache von Doppel-

salzen bestimmt, und in gewissen Fällen stimmten die experimentell gemessenen magnetischen Momente nicht mit denjenigen überein, die nach der von mir vorgeschlagenen Formel berechnet waren. Diese Fälle werden in dieser Arbeit diskutiert und es wird gezeigt, wie die empirische Regel abgeändert werden muß, um auch für die gefundenen Abweichungen zu gelten.

Wir werden mit der vergleichenden Untersuchung der einfachen Salze, hauptsächlich der Halogensalze einiger Elemente beginnen, die zur Eisen-, Palladium- und Platingruppe gehören. Wir werden daran eine entsprechende Untersuchung der komplexen Verbindungen dieser Elemente anschließen.

Einfache Salze. In der folgenden Tabelle 1 geben wir die magnetischen Momente einiger einfacher Salze von Elementen, die zu den verschiedenen Übergangsgruppen gehören.

Tabelle 1.

Eisen	n_w	Ruthenium	n_w	Osmium	n_w
$FeCl_2$	26-27				
$FeCl_3$	28,7	$RuCl_3$	1,5	$OsCl_3$	diam.
Kobalt	n_w	**Rhodium**	n_w	**Iridium**	n_w
$CoCl_2$	24,8	—		—	
		—		$IrCl_3\,1^1/_2\,H_2O$	2,4
				$IrCl_4$	9,5
Nickel	n_w	**Palladium**	n_w	**Platin**	n_w
$NiCl_2$	16,1	$PdCl_2$	diam.	$PtCl_2$	diam.
—		—		$PtCl_4$	diam.
$Ni(CN)_2,\ 7\,H_2O$	14,8	—		—	
$Ni(CN)_2$	$<1{,}7$	—		—	

Lassen wir zunächst die einfachen Cyanide des Nickels beiseite, deren Suszeptibilitäten vor kurzem in unserem Institut von Herrn Sushovan Dutt gemessen worden sind, und die wir hier mit seiner Erlaubnis wiedergeben, so finden wir, daß die Chloride der zu den verschiedenen Übergangsgruppen gehörenden Elemente in zwei Klassen geteilt werden können, 1. die der Eisengruppe, für die die magnetischen Momente ihrer einfachen Salze in erster Annäherung unter den Annahmen berechenbar sind, daß diese Verbindungen heteropolar sind und daß jedes unpaarige *d*-Elektron ein Bohrsches Magneton zum Gesamtmoment des Kations beiträgt; 2. die der Palladium- und Platingruppe, in denen die magnetischen Momente

der Chloride unter der Annahme erklärt werden können, daß die Chloratome homöopolare Bindungen mit einigen der *d*- und *s*-Elektronen in den Valenzschalen der paramagnetischen Atome eingehen.

Bisher fand sich kein Anzeichen dafür, daß einfache homöopolare Salze der Eisengruppe existenzfähig sind. Wie oben erwähnt wurde, hat Dutt gefunden, daß während $Ni(CN)_2, 7H_2O$ paramagnetisch ist und etwa dasselbe Moment hat wie die anderen zweiwertigen heteropolaren Nickelsalze, dies Salz seinen Paramagnetismus mit fortschreitender Entwässerung verliert. Der niedrigste für die Suszeptibilität gefundene Wert betrug weniger, als 1,7 Weisschen Magnetonen entspricht, und es zeigte sich, daß die Suszeptibilität temperaturabhängig ist. Es ist wahrscheinlich, daß sich das $Ni(CN)_2$ bei der Entwässerung teilweise zersetzt; ließe sich diese Zersetzung verhindern, so läge kein Grund vor, daran zu zweifeln, daß das entwässerte Salz sich als diamagnetisch erweisen würde.

Ein Vergleich der magnetischen Eigenschaften von $NiCl_2$ und $Ni(CN)_2$ läßt erkennen, daß, während in der paramagnetischen Ionenverbindung $NiCl_2$ die beiden äußersten *s*-Elektronen, die zur 4 *s*-Schale gehören, an die beiden Chloratome abgegeben werden, um Cl^- zu bilden, die (CN)-Gruppen homöopolare Bindungen mit den beiden ungepaarten *d*-Elektronen in der inneren 3 *d*-Schale des Nickelatoms eingehen. Dasselbe geschieht auch beim $PdCl_2$ und $PtCl_2$, ebenso wie beim $OsCl_3$ und $IrCl_3$, obgleich wir in Verbindungen wie $PtCl_4$ und $IrCl_4$ annehmen müssen, daß auch die äußeren *s*-Elektronen homöopolare Bindungen eingehen.

Goldschmidt hat eine eingehende Untersuchung der Bedingungen angestellt, unter denen in einer Reihe ähnlicher Verbindungen die Bindung von heteropolarem zu homöopolarem Charakter übergeht, und er hat für die Bildung von Ionenverbindungen die folgenden Bedingungen als notwendig angegeben: 1. die Bereitschaft des Metalls, ein Elektron abzugeben; 2. die Affinität eines neutralen Metalloids gegenüber einem Elektron, und 3. die Gitterenergie des entstehenden Kristalls. Die Elektronenaffinität des Metalloids nimmt mit wachsendem Atomradius ab, während die zur Abtrennung eines Elektrons von einem Metall notwendige Energie, also seine Ionisierungsenergie, um so größer ist, je kleiner der Radius des Kations ist. Schreiten wir in einer Reihe von Verbindungen fort, in der der Radius des Kations abnimmt und der des Anions zunimmt, und die so geordnet ist, daß das Verhältnis $\frac{R\,(\text{Kation})}{R\,(\text{Anion})}$ abnimmt, so müssen wir früher oder später auf die Grenze der Bildung von Ionenverbindungen stoßen, jenseits deren nur noch homöopolare Verbindungen entstehen.

Der Übergang von heteropolarer zu homöopolarer Bindung beim Übergang von $NiCl_2$ zu $Ni(CN)_2$ muß der Vergrößerung des Anions zugeschrieben werden und entspricht der Goldschmidtschen Regel. Andererseits ist der Grund für den Übergang von polarer zu homöopolarer Bindung längs der Reihe $NiCl_2$, $PdCl_2$, $PtCl_2$ nicht klar. Die Radien von Pd^{++} und Pt^{++} sind nicht bekannt, wenn wir aber an ihrer Stelle die Radien der Ni-, Pd- und Pt-Atome nehmen, wie sie sich aus röntgenographischen Messungen ergeben: 1,244, 1,370 und 1,380, so verhalten sie sich entgegengesetzt dem, was man nach der Goldschmidtschen Regel erwarten sollte.

Spektroskopische Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Verteilung der äußersten Elektronen in den Atomen entsprechender Elemente in den drei Übergangsgruppen gewisse Unterschiede zeigt. Die folgende Elektronenverteilung im „Grundzustand" der Atome der verschiedenen Elemente ist von Hund vorgeschlagen:

Fe . . $s^2 d^6$	Ru . . $s d^7$	
Co . . $s^2 d^7$	Rh . . $s d^8$	
Ni . . $s^2 d^8$	Pd . . d^{10}	Pt . . $s^2 d^8$

Für das Platin bemerkt Hund, daß wegen der großen Multiplettaufspaltungen ihre Termzugehörigkeit ziemlich ungewiß ist, und daß es möglich ist, daß $s^2 d^8$ nicht die Elektronenverteilung im Grundzustand des Platins darstellt. Diese Unterschiede in der äußeren Elektronenverteilung und wahrscheinlich auch Unterschiede in den Ionisierungspotentialen können für die Unterschiede in der Art der Valenzbindungen in den ähnlichen Verbindungen dieser Elemente verantwortlich sein. Wir werden im weiteren sehen, daß sogar die Komplexverbindungen dieser Elemente ähnliche Unterschiede zeigen.

Komplexverbindungen.

Tabelle 2.

Chrom (24)	n_w	Molybdän (42)	n_w	Wolfram (74)	n_w
$K_3 Cr(CN)_6$	19				
$K_4 Cr(CN)_6$ (instabil)	16,5?	$K_4 Mo(CN)_8$	diam.	$K_4[W(CN)_8, 2H_2O$	diam.
		$K_3 Mo Cl_6$, $2H_2O$	17,6	$K_2[W Cl_5(OH)]$	8,6
		$(NH_4)_3[Mo(SCN)_6] 4H_2O$	17,8	$K_2 W_2 Cl_9$	diam.
$Cr(CO)_6$	diam.				
$[Cr(NH_3)_6] I_3$	18,0				
$[Cr(NH_3)_5 Cl] Cl_2$	18,9				
$[Cr(NH_3)_4 Cl_2] Cl$	19,00				

Mangan (25)	n_w
$K_3\,Mn(CN)_6$	14,9
$K_4\,Mn(CN)_6$	10,0

Eisen (26)	n_w	Ruthenium (44)	n_w	Osmium (76)	n_w
$K_3\,Fe(CN)_6$	10				
$K_4\,Fe(CN)_6$	diam.				
$Na_2\left[Fe\begin{matrix}(CN)_5\\NO\end{matrix}\right]2\,H_2O$	„				
$Na_3\left[Fe\begin{matrix}(CN)_5\\NH_3\end{matrix}\right]$	„				
$K\left[Fe\begin{matrix}(NO)_2\\S_2O_3\end{matrix}\right]H_2O$	„				
$Fe(CO)_5$	„	$\left[Ru\begin{matrix}(NH_3)_4\\NO\\H_2O\end{matrix}\right]Cl_3$	diam.		
$FeCl_3,\ 2\,(N_2H_4)$	26,9				
$FeC_2O_4,\ 2\,(N_2H_4)$	26,4	$\left[Ru\begin{matrix}(NH_3)_4\\NO\\Cl\end{matrix}\right]Br_2$	„		

Kobalt (27)	n_w	Rhodium (45)	n_w	Iridium (77)	n_w
$K_3\,Co(CN)_6$	diam.			$Na_3\left[Ir\begin{matrix}(NO_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$	diam.
$[K_4\,Co(CN)_6]_2$	„				
$K_4\left[Co\begin{matrix}(CN)_5\\S_2O_3\end{matrix}\right]$	„				
$[Co(NH_3)_6]\,Cl_3$	„	$[Rh(CN)_3]\,Cl_3+2^1/_2\,H_2O$	diam.	$\left[Ir\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{matrix}\right]Cl_2$	diam.
$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$	„			$\left[Ir\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]Cl$	„
$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO\end{matrix}\right]Cl_2$	13,9			$\left[Ir\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]$	„
$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO\end{matrix}\right](NO_3)_2$	diam.				
$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl$	„				
$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]$	„				
$CoCl_2,\ 2\,(N_2H_4)$	23,2				
$CoSO_3,\ 2\,(N_2H_4)$	23,1				
$CoSO_4,\ 3\,(N_2H_4)$	23,3				

Nickel (28)	n_w	Palladium (46)	n_w	Platin (18)	n_w
$K_2Ni(CN)_4$	diam.			K_2PtCl_4	diam.
$Ni(CO)_4$	„			K_2PtCl_6	„
$[Ni(NH_3)_4]SO_4$	13,0			$[Pt(NH_3)_4]SO_4$	„
$[Ni(N_2H_4)_2]Cl_2$	14,4			$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	„
$[Ni(N_2H_4)_2](NO_3)_2$	14,8			$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_3$	„
				$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2$	„
$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	16,0			$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_3\end{matrix}\right]Cl$	„
$[Ni(N_2H_4)_3]SO_4$	14,0			$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}\right]$	„

Kupfer (29)	n_w
$KCu(CN)_2$	diam.
$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$	9,0
$\left[Cu\begin{matrix}(NH_3)_4\\H_2O\end{matrix}\right]SO_4$	8,98

Die obigen Angaben stammen aus den folgenden Arbeiten: N. Rosenbohm, ZS. f. phys. Chem. **93**, 693, 1919; A. E. Oxley, Proc. Cambridge Phil. Soc. **16**, 102, 1911; P. Rây und H. Bhar, Journ. Ind. Chem. Soc. **5**, 497, 1928; W. Biltz, ZS. f. anorg. Chem. **170**, 161, 1928.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung der magnetischen Momente der Komplexverbindungen der Übergangselemente über. Diese lassen sich in zwei Klassen teilen: 1. Doppelsalze, in denen sich zwei einfache Salze mit einem gemeinsamen Partner zusammenfinden, wie z. B. $PtCl_4 + 2\,KCl = K_2PtCl_6$. Hier ist der Komplex $[PtCl_6]^{--}$ stabil und dissoziiert nicht in Lösung. 2. Die Wernerschen Koordinationsverbindungen, für die $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ein typisches Beispiel ist. Hier hat das zentrale Metallatom außer seiner Elektrovalenz noch das Vermögen, mehrere neutrale Moleküle oder Atomgruppen wie NH_3, H_2O, NO usw. festzuhalten. Der Komplex $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ ist in Lösung nicht dissoziiert. In gewissen Fällen kann ein einfaches Atom oder eine Atomgruppe eine ähnliche Gruppe im Innern des Komplexes mit dadurch folgender Änderung in der Elektrovalenz des letzteren ersetzen, d. h. wir können Verbindungen des Typs $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ haben. Eine andere interessante Reihe bilden die folgenden Platinverbindungen $[Pt(NH_3)_6]Cl_4 \rightarrow [Pt(NH_3)_2Cl_4] \rightarrow K_2[PtCl_6]$, wo wir den Übergang von einer typischen Koordinationsverbindung zu einem Doppelsalz haben.

Ziemlich viel ist über die Natur der Krätte diskutiert worden, die die Atome oder Atomgruppen an das Zentralatom im Komplex binden. Nach den von J. J. Thomson, Kossel u. a. vertretenen Ansichten sind die Kräfte elektrostatischen Ursprungs, d. h. im K_2PtCl_6 haben die sechs Chloratome im Komplex $[PtCl_6]^{++}$ jedes eine negative Ladung erhalten, von denen vier vom vierwertigen Platin geliefert werden und die beiden übrigen von den Kaliumatomen. Diese sechs geladenen Chloratome umgeben das Platinion und außerhalb sitzen die beiden Kaliumionen. Bei den Koordinationsverbindungen wird angenommen, daß die eingefügten Moleküle wie NH_3, H_2O usw. starke Dipolmomente haben und durch die elektrische Ladung des ionisierten Zentralatoms angezogen werden. Die Anzahl Atomgruppen, die dem Zentralatom koordiniert werden kann, hängt von der relativen Größe des Zentralatoms und der koordinierten Gruppen ab. Diese elektrostatische Theorie der Nebenvalenzen wird einer Menge beobachteter Tatsachen gerecht, sie gibt aber keine Erklärung für die Änderung des magnetischen Moments, die das Zentralatom, wenn es einer Übergangsgruppe angehört, in vielen Komplexverbindungen erleidet.

Die andere Theorie findet ihren hauptsächlichsten Vertreter in Sidgwick, der annimmt, daß nur zwei Arten von Valenzkräften möglich sind, nämlich Elektrovalenz und Kovalenz. Da eine Komplexgruppe wie $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ in Wasser nicht dissoziiert, nimmt Sidgwick an, daß die NH_3-Moleküle an das zentrale Co^{+++}-Ion durch homöopolare Bindungen gebunden werden mit der Maßgabe, daß beide für die kovalente Bindung notwendigen Elektronen vom NH_3-Molekül geliefert werden. Das NH_3-Molekül ist so gebaut, daß die drei Wasserstoffatome homöopolare Bindungen mit drei von den fünf äußeren Elektronen des Stickstoffs eingehen, wobei zwei 2 *s*-Elektronen übrigbleiben, die zur koordinativen Bindung dienen können. Im Co^{+++} sind sechs *d*-Elektronen in der äußeren Valenzschale, von denen vier nach dem Paulischen Prinzip ungepaart sind und daher zum magnetischen Moment des Co^{+++}-Ions beitragen können. Die Komplexverbindung $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ist diamagnetisch und wir müssen daher annehmen, daß einige der von den sechs NH_3-Molekülen gelieferten Elektronen die vier leeren Plätze in der *d*-Schale des Co^{+++} besetzen und es so diamagnetisch machen. Diese vier Elektronen können entweder von zwei oder von vier der sechs NH_3-Moleküle geliefert werden. In dieser Arbeit wird sich zeigen, daß, wenn wir die London-Heitlersche Theorie der homöopolaren Bindung zugrunde legen, wir zu dem Schluß gezwungen werden, daß von den zwei von einem NH_3-Molekül gelieferten Elektronen nur eines einen leeren Platz in der *d*-Schale des Co^{+++}-Ions einnehmen

kann und daß das andere Elektron auf irgendein anderes Niveau gebracht wird.

Sidgwick definiert die „effektive Atomzahl" (E. A. Z.) eines Elements in einer Verbindung folgendermaßen: Zur Ordnungszahl (A. Z.) des Elements fügen wir alle die Elektronen hinzu, die es mit den mit ihm in Verbindung stehenden benachbarten Atomen und Atomgruppen teilt. In jeder homöopolaren Bindung beträgt die Zahl der geteilten Elektronen Eins und in jeder koordinativen Bindung Zwei. Ist der entstehende Komplex ein Ion, so fügen wir die Zahl seiner negativen Elektrovalenzen hinzu oder subtrahieren den Betrag seiner positiven Elektrovalenzen. Sidgwick hat gezeigt, daß in gewissen Komplexverbindungen wie $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ diese Zahl gleich 36 ist und gleich der A. Z. des Kryptons, des Edelgases, das die erste Übergangsgruppe der Elemente beendigt. Er nimmt an, daß alle Verbindungen, in denen die E. A. Z. des Zentralatoms gleich der A. Z. des nächsten Edelgases ist, besonders stabil sind. Es gibt aber andere Komplexverbindungen wie $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, die ebenso stabil sind, für die die E. A. Z. des Zentralatoms aber nicht 36 ist.

Sowohl Welo als auch ich haben darauf hingewiesen, daß alle die Komplexverbindungen paramagnetischer Elemente, in denen die E. A. Z. des Zentralatoms gleich der A. Z. des nächsten Edelgases ist, diamagnetisch sind. Die Verbindungen, deren E. A. Z. des Zentralatoms kleiner ist, wurden von mir als paramagnetisch aufgewiesen, und ihre magnetischen Momente, in Bohrschen Magnetonen ausgedrückt, ließen sich in den meisten Fällen durch die Formel $n_B = Z - Z'$ darstellen, wo Z' die E. A. Z. des koordinierenden Atoms und Z die A. Z. des nächsten Edelgases bedeuten. Während sich die magnetischen Momente der meisten sechsfachen Koordinationsverbindungen durch diese Formel wiedergeben lassen, ergab sich für gewisse vierfache Verbindungen wie $K_2Ni(CN)_4$ und $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ keine Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten für die magnetischen Momente. Vor kurzem haben Rây und Bhar eine systematische Untersuchung der Cyanide und anderer Verbindungen von Elementen, die zu den verschiedenen Übergangsgruppen gehören, angestellt und eine gewisse Zahl von Ausnahmen von der von mir vorgeschlagenen Regel gefunden. Ein Eingehen auf die von ihnen erhaltenen Ergebnisse hat neue Aufschlüsse über die Natur der koordinativen Bindung in den Cyanverbindungen geliefert. Mit den so gefundenen Erkenntnissen wird eine vergleichende Untersuchung einiger anderer Komplexverbindungen angestellt, wie die Carbonyl- und Aminverbindungen, und es wird gezeigt,

wie in ihnen die koordinativen Bindungen von denen der Cyanverbindungen abweichen. Wir wollen mit den Doppelsalzen beginnen.

Doppelsalze. Doppelsalze bilden sich, wenn sich ein Salz wie MX_m (X sei ein einwertiges Radikal) mit n Molekülen eines Alkalisalzes BX zur Bildung des komplexen Moleküls $B_n[MX_{m+n}]$ vereinigt. Nehmen wir zwei typische Beispiele für Doppelsalze wie $K_2Ni(CN)_4$ und K_2PtCl_4, wo es möglich war, die MX_m-Gruppen zu isolieren, und messen ihre magnetischen Suszeptibilitäten, so finden wir, daß die mX-Atome durch homöopolare Bindungen an das Zentralatom M gebunden sind. Wahrscheinlich ist dies eine zur Bildung von Doppelsalzen notwendige Bedingung. Obgleich in manchen Fällen die komplexen Radikale $[MX_{m+n}]^{-n}$ in Lösung dissoziieren mögen, haben wir doch Grund zu der Annahme, daß im festen Zustand die mX-Gruppen und die nX-Ionen durch homöopolare Bindungen am Zentralatom haften. Ferner findet sich, daß das magnetische Moment des Zentralatoms im Komplex von dem Wert verschieden ist, den es als einfaches Ion hat; dies deutet darauf hin, daß die Elektronenverteilung in der d-Schale des Zentralatoms, die allein für seinen Paramagnetismus verantwortlich ist, im Komplex verändert worden ist. Wir müssen nun untersuchen, ob entweder die m einwertigen Atomgruppen oder die n Ionen oder beide diese Änderung der Elektronenverteilung verursachen. Dies wird durch Tabelle 3 entschieden.

Wir wissen, daß, in Bohrschen Magnetonen ausgedrückt, das magnetische Moment n_B eines Ions mit Z'-Elektronen in seiner d-Schale in erster Näherung gleich Z' ist, wenn $Z' \leqq 2d+1$ gleich

$$[2(2d+1) - Z'] = 10 - Z', \quad \text{wenn} \quad Z' \geqq 2d+1.$$

Wenn in einem solchen Atom ursprünglich x Elektronen in der d-Schale vorhanden sind und im Komplex y Elektronen hinzugefügt werden, so ist $Z' = x + y$ und sein magnetisches Moment entweder $(x+y)$ oder $[10-(x+y)]$, je nach dem vorliegenden Falle. Kennt man den Wert für n_B und x, so kann y berechnet werden. y kann einen der Werte n, m, $n+m$ oder irgendeinen anderen Wert annehmen. In Tabelle 3 gibt Spalte II die Elektronenverteilung in den beiden äußeren Schalen des in I angegebenen Atoms, IV gibt die Zahl der an das Zentralatom gebundenen (CN)- und $(CN)^-$-Gruppen, wie sie für die Verbindung, deren Formel in III gegeben ist, gilt. Der experimentell bestimmte Wert des nächsten Bohrschen Magnetons folgt in VI und die Elektronenverteilung, die diesen Wert des magnetischen Moments erklären kann, ist in V gegeben.

Tabelle 3.

I	II		III	IV		V			VI	Bemerkungen
Element	3 *d*	4 *s*	Verbindung	*n*	*m*	3 *d*	4 *p*	4 *s*	n_B	
Kupfer . . .	9	2	$K\,Cu(CN)_2$	1	1	$9+1=10$	2	2	0	
Nickel . . .	8	2	$K_2Ni(CN)_4$	2	2	$8+2=10$	4	2	0	
Kobalt . . .	7	2	$K_3Co(CN)_6$	3	3	$7+3=10$	6	2	0	
„ . . .	7	2	$K_4Co(CN)_6$	4	2	$7+3=10$	7(?)	2	0	Wahrscheinlich ein Doppelsalz vgl. unten
Eisen . . .	6	2	$K_3Fe(CN)_6$	3	3	$6+3=9$	6	2	1	
„ . . .	6	2	$K_4Fe(CN)_6$	4	2	$6+4=10$	6	2	0	
Mangan . .	5	2	$K_3Mn(CN)_6$	3	3	$5+3=8$	6	2	2	
„ . . .	5	2	$K_4Mn(CN)_6$	4	2	$5+4=9$	6	2	1	
Chrom . . .	4	2	$K_3Cr(CN)_6$	3	3	$4+3=7$	6	2	3	
„ . . .	4	2	$K_4Cr(CN)_6$	4	2	$4+4=8$	8	2	2(?)	Instabile Verbindung Näherungswert
	4 *d*	5 *s*				4 *d*	5 *p*	5 *s*		
Molybdän . .	4	2	$K_4Mo(CN)_8$	4	4	$4+4+2=10$	6	2	0	
	5 *d*	6 *s*				5 *d*	6 *p*	6 *s*		
Wolfram . .	4	2	$K_4W(CN)_8$	4	4	$4+4+2=10$	6	2	0	
Platin . . .	8	2	K_2PtCl_4	2	2	$8+2=10$	4	2	0	
„ . . .	8	2	K_2PtCl_6	2	4	$8+2=10$	6	2	0	

Anmerkung: Aus den experimentell bestimmten Werten für die Anzahl Weisscher Magnetonen n_w, die die Verbindungen nach Tabelle 2 enthalten, wird die nächste ganze Anzahl Bohrscher Magnetonen nach der Formel $n_w = 4{,}97\sqrt{n_B\,(n_B+1)}$ berechnet. Wir haben die folgende Umrechnungstabelle:

n_B	1	2	3	4	5
n_w	8,6	14,4	19,1	24,4	29,4

Beschränken wir uns auf Verbindungen, die zur ersten Übergangsgruppe gehören, so bemerken wir die folgenden Dinge:

1. In den drei ersten Verbindungen ist $n = m$, und aus V finden wir, daß die Vermehrung in der *d*-Schale entweder gleich m oder gleich n gesetzt werden kann. Wir können daher nicht bestimmt sagen, ob die m (CN)-Gruppen oder die n $(CN)^-$-Ionen an die *d*-Schale des Zentralatoms gehängt sind; wenn wir aber dazu übergehen, die Cyanverbindungen des zweiwertigen Fe, Mn und Cr zu betrachten, so sehen wir, daß allein die Annahme, daß die n $(CN^-$-Ionen an die *d*-Schale des Zentralatoms gehängt sind, das beobachtete magnetische Verhalten der betreffenden Verbindungen zu erklären vermag.

2. Das von uns in einer früheren Arbeit vorgeschlagene Modell des (CN) sah so aus, daß sich um die C- und N-Kerne je mit ihren *K*-Elektronen eine gemeinsame Schale aus acht Elektronen mit $n = 2$ bildet, und daß sich das Valenzelektron des (CN) außerhalb auf einer 3 *s*-Bahn bewegt. Im $(CN)^-$ sind in der 3 *s*-Bahn zwei Elektronen, deren Spinachsen ent-

gegengesetzt gerichtet sind mit dem resultierenden magnetischen Moment Null. Nach dem, was in 1. gesagt worden ist, wird nur eines der beiden äußeren Elektronen des $(CN)^-$ in die *d*-Schale des Zentralatoms aufgenommen und trägt zur Veränderung von dessen magnetischem Moment bei, während das andere Elektron des $(CN)^-$ sich auf irgendeiner anderen Bahn bewegt. Wir nehmen an, daß in allen Doppelsalzen, seien sie nun analog dem $K_2Ni(CN)_4$ oder dem K_2PtCl_4 gebaut, das negative Ion $(CN)^-$ oder Cl^- an die innere unvollständige Schale des Zentralatoms durch eins seiner äußeren Elektronen gebunden ist, während das andere Elektron um das Zentralatom auf einer Quantenbahn umläuft, über die wir später noch einiges zu sagen haben werden. Diese beiden von den in Verbindung tretenden Atomgruppen gelieferten Elektronen werden zur Bildung der koordinativen Bindung verwendet. Die Art der Bindung zwischen Zentralatom und negativ geladenem Atom oder geladener Atomgruppe ist im Prinzip dieselbe, wie die mit neutralen Molekülen wie NH_3 oder CO. *In jedem Falle, in dem ein derartiges geladenes Atom oder eine solche Atomgruppe oder ein neutrales Molekül durch koordinative Bindung an die d-Schale eines paramagnetischen Atoms gebunden wird, wird eines der beiden Elektronen in die innere unvollständige Schale aufgenommen, während das andere auf ein anderes Niveau gehoben wird.* Dies ist der Grundstein der Theorie, auf dem aufbauend wir die koordinative Bindung ihrer Natur nach verstehen lernen wollen.

3. Die Gesamtzahl der Elektronen, die von den m (CN)-Radikalen und den n $(CN)^-$-Ionen beigesteuert werden, und die zur Bildung homöopolarer Bindungen verfügbar sind, beträgt $m + 2n$, von denen n in die *d*-Schale des Zentralatoms eingefügt werden. Die übrigen $m + n$ Elektronen können nur im 4 *p*-Niveau des Zentralatoms untergebracht werden, da das 4 *s*-Niveau schon besetzt ist. Wir finden, daß $n + m$ die Werte 2, 4, 6 hat, d. h. niemals größer als die maximale Elektronenzahl, die im 4 *p*-Niveau untergebracht werden kann.

4. Die Gesamtzahl der mit dem Zentralatom verbindbaren Atomgruppen beträgt $m + n$ und übersteigt für die erste Übergangsgruppe der Elemente nie die Zahl sechs. Wir glauben, daß diese Grenze auf die relative Größe von Zentralatom und der darum herumgruppierten Atomgruppen zurückzuführen ist. Wir werden sehen, daß in den Cyanverbindungen des Molybdäns und Wolframs, wo das Atomvolumen des Zentralatoms größer ist, die Koordinationszahl acht beträgt.

Wir wollen die Elektronenverteilung in den äußeren Schalen des Zentralatoms für einige der typischen Cyanverbindungen im folgenden

graphisch darstellen. Wir wollen die im Zentralatom ursprünglich vorhandenen Elektronen mit + bezeichnen, die neutralen (CN)-Gruppen mit $\dot{(CN)}$ und die $(CN)^-$-Ionen mit $\cdot(CN)\cdot$, weil die ersteren ein und die letzteren zwei Elektronen zum Zentralatom beitragen.

I) $K_3\,Cr\,(CN)_6 \rightarrow 3\,K^+,\ 3\,(CN)^-,\ 3\,CN,\ Cr$

Cr

3 d	4 p	4 s
+	• CN • • CN	+
+	• CN • • CN	+
+	• CN • • CN	
+		
7	6	2

Magnetonenanzahl $10 - 7 = 3$.

II) $K_4\,Cr\,(CN)_6 \rightarrow 4\,K^+,\ 4\,(CN)^-,\ 2\,CN,\ C$

Cr

3 d	4 p	4 s
+	• CN • • CN	+
+	• CN •	+
+	• CN •	
+	• CN • • CN	
8	6	2

Magnetonenanzahl $10 - 8 = 2$.

III) $K_3\,Co\,(CN)_6 \rightarrow 3\,K^+,\ 3\,(CN)^-,\ 3\,CN,\ Co$

Co

3 d	4 p	4 d
+ +		+
+ +		+
+	• CN • • CN	
+	• CN • • CN	
+	• CN • • CN	
10	6	2

Diamagnetisch.

IV) $K_4\,Co\,(CN)_6 \rightarrow 4\,K^+,\ 4\,(CN^-,\ 2\,CN,\ Co$

3 d	4 p	4 s
+ +		+
+ +		+
+	• CN • • CN	
+	• CN • • CN	
+	• CN • • CN	
10	6	2

Die letzte Verbindung ist merkwürdig, da eine der $(CN)^-$-Gruppen in das 4 *p*-Niveau gezwungen wird, mit einem unkompensierten Elektron. Da die Verbindung diamagnetisch ist, nehmen wir an, daß es sich um ein Doppelmolekül handelt, in dem sich die beiden unkompensierten Elektronen gegenseitig neutralisieren. Die Verbindung ist unlöslich, so

daß es nicht möglich ist, auf üblichem Wege auf Bildung von Doppelmolekülen zu prüfen.

Interessant ist der Vergleich des magnetischen Verhaltens dieser Verbindungen mit dem der Oxyde ähnlicher Elemente in derselben Übergangsgruppe. Die Massensuszeptibilitäten der Oxyde maximaler Wertigkeit sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

	$\chi_m \cdot 10^6$
TiO_2	0,066
V_2O_5	0,86
CrO_3	0,75
$KMnO_4$	0,18

Die äußere Valenzschale des Sauerstoffs enthält vier Elektronen, die sich in 2 *p*-Bahnen bewegen. Nach dem Pauliprinzip sind zwei von ihnen gepaart und die übrigen sind frei. Die Zweiwertigkeit des Sauerstoffs rührt daher, daß er zur Vervollständigung seiner 2 *p*-Schale zwei weitere Elektronen aufzunehmen vermag — diese zusätzlichen Elektronen neutralisieren nach der London-Heitlerschen Theorie der homöopolaren Bindung* die Spinmomente der beiden ungepaarten Valenzelektronen des Sauerstoffs. Wir können sagen, daß in einer homöopolaren Bindung zwischen einem Metall und einem Sauerstoffatom das erstere die Elektronen beisteuert, die in die Valenzschale des letzteren eingehen, und ihr Verhalten (Richtung der Spinachse) hängt ganz und gar von der Anzahl Elektronen ab, die ursprünglich in der Valenzschale des Sauerstoffs vorhanden waren. Wir können, in modifiziertem Sinne einen von Sidgwick geprägten Ausdruck verwendend, sagen, daß das Metallatom Geber und das Sauerstoffatom Empfänger ist.

Im $K_4Cr(CN)_6$ beträgt die Zahl der ursprünglichen Elektronen in der 3 *d*-Schale des Chroms 4, die alle ungepaart sind. Die vier $(CN)^-$-Ionen liefern jedes ein Elektron in die 3 *d*-Schale des Cr. Wären die Bindungen zwischen diesen beiden Elektronengruppen homöopolarer Art, so müßte die Verbindung diamagnetisch sein; sie besitzt aber ein magnetisches Moment im Betrage von zwei Bohrschen Magnetonen. Ähnlich sollte die Verbindung $K_3Cr(CN)_6$ das magnetische Moment Eins an Stelle seiner in Wirklichkeit vorhandenen drei Bohrschen Magnetonen haben. In diesen Fällen kommt das magnetische Moment von der wirklich vorhandenen Anzahl Elektronen in der 3 *d*-Schale, ursprünglichen und hinzugekommenen, und

ist nach dem Paulischen Prinzip zu berechnen. Hier ist das Zentralatom der Empfänger und das $(CN)^-$ Geber, d. h. das Verhalten des von einer $(CN)^-$-Gruppe zur 3 *d*-Schale des Zentralatoms beigesteuerten Elektrons hängt von der Zahl ab, die ursprünglich in dieser Schale vorhanden war.

Achtfache Verbindungen des Molybdäns und Wolframs. In der ersten Übergangsgruppe der Elemente beträgt die maximale Koordinationszahl in Cyanverbindungen sechs. Molybdän und Wolfram, die zur zweiten und dritten Übergangsgruppe gehören und in ihrer Elektronenanordnung dem Chrom entsprechen, zeigen gegenüber dem Cyan die maximale Koordinationszahl acht, bei entsprechender Vierwertigkeit. Diese Vergrößerung der Koordinationszahl kann man der Vergrößerung der Radien im Mo- und W-Atom gegenüber dem Cr zuschreiben. Die folgenden Zahlen, die einer Arbeit von Goldschmidt entnommen sind, geben die Atomradien dieser drei Elemente im kristallisierten Zustand für die Koordinationszahl [12] und [8].

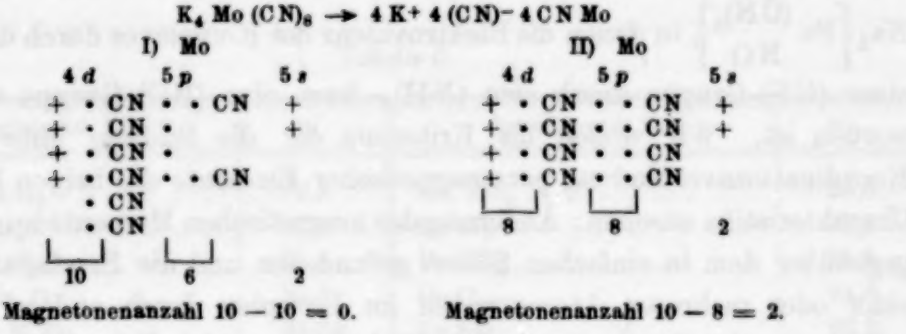
	Cr	Mo	W
[12]	1,28	1,40	1,41
[8]	1,24	1,36	1,37

Neueren Ansichten zufolge hängt die Koordinationszahl eines Elements in irgendeiner Verbindung ab: 1. von der Größe des Wirkungsquerschnitts der Atome dieses Elements und 2. von der Größe der Atome oder Atomgruppen, die mit diesem Atom in Berührung stehen. Je größer das Zentralatom, desto größer ist die Zahl der Komponenten, die mit ihm in Berührung treten kann; je größer die Komponenten, desto kleiner ist die Zahl, die das Zentralatom berühren kann. Ihre relativen Größen bestimmen die maximale Koordinationszahl, ob aber in jedem einzelnen Falle diese Zahl erreicht wird oder nicht, hängt von anderen Faktoren ab.

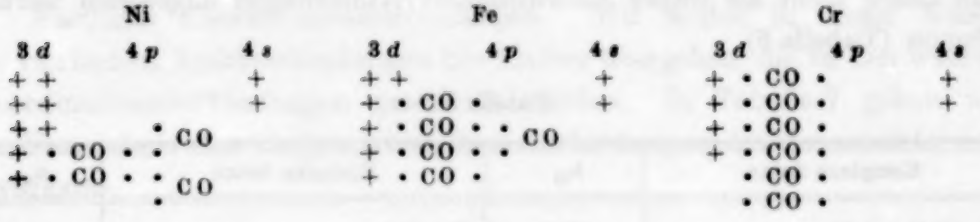
Wir haben für das $K_4Cr(CN)_6$ die folgende Elektronenverteilung in der äußeren Schale des Chromatoms gefunden: in den 3 *d*-Bahnen befanden sich $4 + 4 = 8$ Elektronen, sechs in 4 *p*- und zwei in 4 *s*-Bahnen. Im $K_4Mo(CN)_8$ müssen wir Platz für zwei weitere (CN)-Gruppen schaffen, für die wir die beiden folgenden möglichen Verteilungsskizzen geben.

Im ersten Schema finden sich die beiden neuen (CN)-Gruppen in den 4 *d*-Bahnen, so daß sie die Verbindung diamagnetisch machen, wie sie es tatsächlich ist, während im zweiten Schema die beiden neuen (CN)-Gruppen in 5 *p*-Niveaus untergebracht sind; die Verteilung verletzt das Pauliprinzip und ergibt die Magnetonenzahl 2, was also dem gemessenen Wert widerspricht. Wir ziehen daher die erste Verteilung vor.

Carbonylverbindungen. (CO) hat dieselbe äußere Elektronenverteilung wie $(CN)^-$, und daher ist eine Carbonylgruppe einem $(CN)^-$-Ion bei der Neutralisation des magnetischen Moments, das von der Unvollständigkeit der *d*-Schale des paramagnetischen Atoms herrührt, äquivalent und ebenso



zwei (CN)-Gruppen, so weit es sich um die Auffüllung des 4 *p*-Niveaus des paramagnetischen Atoms handelt. Als diamagnetisch sind die folgenden Verbindungen bekannt: $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ und $Cr(CO)_6$. Ihre Elektronenverteilungen gibt das folgende Schema:



Die Carbonylverbindungen zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Cyan- und Aminverbindungen gewisse charakteristische Abweichungen. In ihnen ist die Zahl der (CO)-Gruppen, die an die *d*-Schale des paramagnetischen Atoms gebunden sind, 2, 4 oder 6, je nach der Anzahl leerer Plätze in der *d*-Schale. In den beiden anderen Verbindungsklassen übersteigt diese Zahl, soweit es sich um Elemente der ersten Übergangsgruppe handelt, nie die vier. Ferner kann die Zahl der mit dem Zentralatom verbundenen Carbonylgruppen gerade oder ungerade sein, während in den beiden anderen Verbindungsklassen, sowohl im einfachen wie im gemischten Typ die gesamte, dem Zentralatom koordinierte Gruppenzahl immer gerade ist. Zurzeit können wir für das abweichende Verhalten der Carbonylverbindungen keinen Grund angeben.

Aminverbindungen. Bisher haben wir uns mit zwei Klassen von Koordinationsverbindungen der paramagnetischen Elemente, den Cyan-

verbindungen und den Carbonylen beschäftigt, die dadurch charakterisiert sind, daß diese Verbindungen magnetische Momente haben, die von den an einfachen Salzen dieser Elemente gemessenen abweichen. Außerdem erhalten wir auch gemischte Cyanverbindungen wie $Na_3\left[Fe\begin{matrix}(CN)_5\\NH_3\end{matrix}\right]$ und $Na_2\left[Fe\begin{matrix}(CN)_5\\NO\end{matrix}\right]$, in denen die Elektrovalenz des Komplexes durch den Ersatz einer (CN)-Gruppe durch eine $(NH)_3$- bzw. eine (NO)-Gruppe verändert worden ist. Wir wollen als Kriterium für die Bildung einer wahren Koordinationsverbindung paramagnetischer Elemente die beiden folgenden Charakteristika ansehen: Änderung des magnetischen Moments im Komplex gegenüber dem in einfachen Salzen gefundenen und die Ersetzbarkeit von einer oder mehreren Atomgruppen im Komplex durch andere Gruppen mit entsprechender Änderung der Elektrovalenz des Komplexes.

Gehen wir nun zur Amingruppe der Verbindungen über, so finden wir, daß nicht alle von ihnen die Charakteristika einer wahren Koordinationsverbindung erfüllen. Wir wollen uns zunächst mit der Klasse von Aminkomplexen beschäftigen, die die oben gegebenen Kriterien nicht erfüllen und daher nicht als wahre Koordinationsverbindungen angesehen werden können (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Komplexe Salze	n_w	Einfache Salze	n_w
$[Fe(NH_3)_6]Cl_3$	22,0	$Fe(SO_4)_3$	29,0
$[Mn(NH_3)_6]Br_2$	30,0	$MnSO_4, 4H_2O$	29,2
$[Co(NH_3)_6]SO_4$	24,6	$CoSO_4$	25,2
$[Co(NH_3)_6]Cl_2$	26,2	$CoCl_2, 6H_2O$	24,0
$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	16,0	$NiCl_2$	16,1

Man sieht, daß mit Ausnahme der an der Spitze gegebenen komplexen Eisenverbindung die Zahl der in den einfachen und komplexen Salzen gleicher Hauptvalenz enthaltenen Magnetonen fast die gleiche ist. Die an erster Stelle gegebene Verbindung ändert nach Cabrera sehr schnell ihre Suszeptibilität, und es ist nicht sicher, ob $n_w = 22$ die ursprüngliche Magnetonenzahl der Verbindung darstellt. Alle diese Verbindungen sind ziemlich instabil, besonders die beiden ersten. Wir wollen deswegen bei unserer Betrachtung die erste Verbindung außer acht lassen, die, nach ihrem magnetischen Moment zu urteilen, eher eine Ferro- als eine Ferriverbindung zu sein scheint. Der offenbare Unterschied der n_w-Werte der

beiden Kobaltverbindungen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ihr Verbindungspartner nicht berücksichtigt ist. Das Verhalten dieser Klasse von Aminen ist ähnlich dem hydratisierter Salze paramagnetischer Elemente, in denen das magnetische Moment des paramagnetischen Ions im hydratisierten Salz gleich dem im entsprechenden entwässerten Salz ist.

Tabelle 6.

Hydratisiertes Salz	n_w	Entwässertes Salz	n_w
$MnSO_4, 4H_2O$	29,2	$MnSO_4$	28,3
$FeCl_2, 4H_2O$	26,2	$FeCl_2$	25,7
$FeSO_4, 7H_2O$	25,8	$FeSO_4$	25,5
$CoCl_2, 6H_2O$	24,0	$CoCl_2$	24,8
$CoSO_4, 7H_2O$	25,04	$CoSO_4$	25,2

Wir können in solchen Fällen, so wie wir den Ausdruck Kristallwasser benutzen, von Kristallammoniak sprechen. Diese beiden Moleküle haben große Dipolmomente, und die Kräfte, die sie an das paramagnetische Kation binden, sind unseres Erachtens rein elektrostatischer Natur.

Vierfache Koordinationsverbindungen. Wir wollen in dieser Klasse die vierfachen Aminverbindungen des Platins übergehen, die zu den wahren Koordinationsverbindungen gerechnet werden. In Tabelle 7 geben wir ein Verzeichnis der übrigen vierfachen Verbindungen des Ammoniaks und Hydrazins.

Tabelle 7.

Komplexsalze	n_w	Einfache Salze	n_w
$[Co(N_2H_4)_2]Cl_2$	23,2	$CoCl_2$	25,1
$[Co(N_2H_4)_2]SO_3$	23,1		
$[Ni(N_2H_4)_3]SO_4$	14,0	$NiCl_2$	16,1
$[Ni(NH_3)_4](NO_3)_2$	13,0	$NiSO_4$	16,9
$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ . . .	9,0	$CuSO_4$	10,0
$[Cu(NH_3)_4]SO_4, H_2O$ . .	8,98		

Hier finden wir eine ganz bestimmte, relativ kleine Abnahme in den magnetischen Momenten der vierfachen Verbindungen gegenüber denen der einfachen Salze mit derselben Hauptvalenz. An anderer Stelle wird eine experimentelle und theoretische Untersuchung der Hydrazinverbindungen veröffentlicht werden, in der auf die Art der Wechselwirkung zwischen dem paramagnetischen Ion und den umgebenden Atomgruppen

in dieser Klasse von Verbindungen näher eingegangen wird. Der der dort vorgeschlagenen Erklärung zugrunde liegende Gedanke läßt sich kurz folgendermaßen skizzieren: In einer wahren Koordinationsverbindung wird, besonders dann, wenn sie diamagnetisch ist, das magnetische Moment des paramagnetischen Zentralatoms durch die Wechselwirkung zwischen Spin- und Bahnmoment der in seiner *d*-Schale vorhandenen ungepaarten Elektronen einerseits mit den entsprechenden Momenten der von den koordinierten Gruppen beigesteuerten Elektronen andererseits neutralisiert. Wir wissen aus der Theorie von London und Heitler, daß eine Valenzbindung nur dann eintreten kann, wenn die Spinmomente zweier Elektronen, von denen je eines von zwei in Wechselwirkung tretenden Atomen kommt, sich gegenseitig kompensieren. Diese Art Wechselwirkung, die zur Absättigung einer Valenzbindung führt, wollen wir eine *s*-Wechselwirkung nennen. Neben ihr kann eine Wechselwirkung zwischen dem Bahnmoment eines *d*-Elektrons mit einem Elektron einer koordinierten Gruppe eintreten, ohne daß ihre Spinmomente sich kompensieren. Diese Art Wechselwirkung ist für die Kräfte verantwortlich, die Ionen und Atome in Kristallen aneinander binden; sie vermindert das magnetische Moment der *d*-Elektronen wegen der Kompensation ihres Bahnmoments. Dies ist aber klein gegenüber der Verminderung, die eintritt, wenn das Spinmoment neutralisiert wird. Wir nennen diese Wechselwirkung mit Stoner, der zuerst diese Erscheinung diskutiert hat, eine *l*-Wechselwirkung.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung derjenigen Ammoniakverbindungen über, in denen wir wahre Koordination finden. Zu dieser Klasse gehören die Aminverbindungen des Chrom und Kobalt in der ersten Übergangsgruppe, des Ruthenium in der zweiten und des Iridium und Platin in der dritten. Interessant sind die Chromverbindungen, da in ihnen kein Unterschied in der Magnetonenzahl der einfachen und komplexen Verbindungen gleicher Hauptvalenz existiert. Das rührt daher, daß an die *d*-Schale des Chrom nicht mehr als vier Moleküle gebunden werden können. Andererseits findet sich eine deutliche Änderung der Elektrovalenz des $[Cr(NH_3)_6]^{+++}$-Komplexes, wenn eine oder mehrere NH_3-Gruppen durch Cl ersetzt werden. Beschränken wir unsere Aufmerksamkeit auf die diamagnetischen Verbindungen, so finden wir, daß in keinem Falle die Anzahl der vorhandenen NH_3-Moleküle kleiner ist als die Zahl der freien Plätze in der *d*-Schale des Zentralatoms. Das zeigt überzeugend, daß wie beim $(CN)^-$ hier der Kompensationsmechanismus für das magnetische Moment der ungepaarten Elektronen in der *d*-Schale eines paramagnetischen Atoms oder Ions darin besteht, daß die Kopplung eines Elektronenpaares im koordinierten Molekül

aufgehoben wird, wobei eines von ihnen der *d*-Schale und das andere der *p*-Schale des Zentralatoms eingefügt wird. Im NH_3-Molekül ist das gegenseitig gekoppelte Elektronenpaar, das zur koordinativen Bindung beiträgt, durch die 2 *s*-Elektronen des Stickstoffs gegeben. In folgendem Schema geben wir die Elektronenverteilung in der äußeren Schale des Zentralatoms in den verschiedenen Aminverbindungen des Kobalts.

I) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Co

3 *d*	4 *p*	4 *s*
+ +		
+	• NH_3 • • NH_3 •	
+	• NH_3 •	
+	• NH_3 •	
+	• NH_3 • • NH_3 •	

II) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

Co

3 *d*	4 *p*	4 *s*
+ +		
+ +		
+	• NH_3 • • NH_3 •	
+	• NH_3 • • NH_3 •	
+	• NH_3 • • Cl	

III) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

Co

3 *d*	4 *p*	4 *s*
+ +		+
+	• NH_3 • • Cl	+
+	• NH_3 •	
+	• NH_3 •	
+	• NH_3 • • Cl	

IV) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

Co

3 *d*	4 *p*	4 *s*
+ +		+
+ +		+
+	• NH_3 • • Cl	
+	• NH_3 • • Cl	
+	• NH_3 • • Cl	

Die Aminoverbindungen des Platins sind deswegen interessant, weil wir zweiwertige Tetramine und vierwertige Hexamine haben, die alle diamagnetisch sind. Die entsprechenden Tetramine und Hexamine des Nickels sind paramagnetisch, wobei die letzteren außerdem noch zweiwertig sind. Dieser Unterschied im magnetischen Verhalten und in der Wertigkeit in den ähnlichen Verbindungen des Nickels und Platins müssen dem Unterschied in der Elektronenaffinität dieser beiden Elemente zugeschrieben werden und auch dem relativ großen Umfang des Platinatoms. Wir haben diese Eigenschaften schon im ersten Teil dieser Arbeit diskutiert.

Der Bau von $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ und K_2PtCl_4 ist ähnlich dem von $K_2Ni(CN)_4$; der von $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ ähnlich dem von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Im folgenden illustrieren wir die Ähnlichkeit im Bau von K_2PtCl_6 und $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$.

I) $K_2PtCl_6 \rightarrow 2K^+, 2Cl^-, 4Cl, Pt$

Pt

5 *d*	6 *p*	6 *s*
+ +		+
+ +	• Cl	+
+ +	• Cl	
+	• Cl • • Cl	
+	• Cl • • Cl	

II) $Pt(NH_3)_2Cl_4$

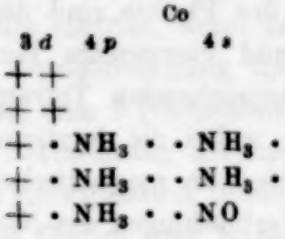
Pt

5 *d*	6 *p*	6 *s*
+ +		+
+ +	• Cl	+
+ +	• Cl	
+	• NH_3 • • Cl	
+	• NH_3 • • Cl	

Bisher haben wir uns hauptsächlich mit den Elektronen beschäftigt, die die koordinierten Gruppen zu den verschiedenen Niveaus des Zentralatoms beisteuern, und mit der dadurch entstehenden Änderung im magnetischen Moment des Komplexes. Wir wollen uns zum Schluß sehr kurz mit der Beziehung befassen, die zwischen der Struktur der Atomgruppen und der Zahl von Elektronen besteht, die sie zum Zentralatom beitragen. Dieser Punkt ist in einer früheren Arbeit ausführlich behandelt worden. Es wurde gezeigt, daß der von zweiatomigen Molekülen gemachte Beitrag von der Anzahl Elektronen abhängt, die sich in den dreiquantigen Bahnen der Moleküle befinden; so hat CN ein 3 *s*-Elektron, $(CN)^-$ und CO haben je zwei 3 *s*-Elektronen und NO hat zwei 3 *s*- und ein 3 *p*-Elektron. Ferner wurde gezeigt, daß NO entweder ein oder drei Elektronen zum Zentralatom beitragen kann; wir wollen hier drei verschiedene Wege skizzieren, auf denen diese Gruppe dem Zentralatom Elektronen liefern kann.

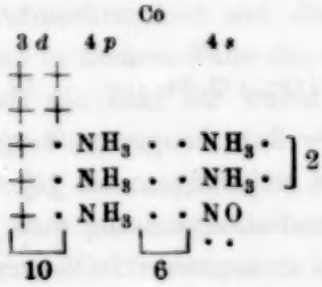
1. Das NO-Molekül liefert ein 3 *p*-Elektron an die 4 *p*-Bahn des Zentralatoms.

Beispiel $\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_5\\ \mathrm{NO}\end{matrix}\right](\mathrm{NO_3})_2$ diamagnetisch:



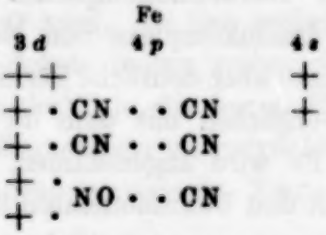
2. Das NO-Molekül gibt ein 3 *s*-Elektron an die 4 *p*-Bahnen des Zentralatoms ab. Das zweite 3 *s*-Elektron und das 3 *p*-Elektron des NO, die miteinander nicht gekoppelt sind, tragen je ein Bohrsches Magneton zum magnetischen Moment des Komplexes bei.

Beispiel $\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_5\\ (\mathrm{NO})\end{matrix}\right]\mathrm{Cl_2}$ enthält zwei Bohrsche Magnetonen:



3. Das NO-Molekül gibt ein 3 *s*- und ein 3 *p*-Elektron an die 3 *d*-Schale des Zentralatoms ab und das übrigbleibende 3 *p*-Elektron an das 4 *p*-Niveau des Zentralatoms.

Beispiel $Na_2\left[Fe\begin{matrix}(CN)_5\\NO\end{matrix}\right]$ diamagnetisch:



Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit enthält eine vergleichende Untersuchung der einfachen und komplexen Verbindungen paramagnetischer Elemente, die zu den verschiedenen Übergangsgruppen gehören.

I. Es wurde gezeigt, daß in einer Reihe von Halogenverbindungen entsprechender Elemente der verschiedenen Übergangsgruppen eine unstetige Änderung des magnetischen Verhaltens zu finden ist, d. h. daß in der Reihe $NiCl_2$, $PdCl_2$, $PtCl_2$ die erste Verbindung paramagnetisch ist, während sich die beiden anderen diamagnetisch verhalten. Es wird angenommen, daß die erste eine heteropolare Verbindung darstellt, in der die beiden 4 *s*-Elektronen des Nickels zu den beiden Chloratomen übergegangen sind; in den beiden letzten sind die beiden Chloratome durch homöopolare Bindungen mit den beiden ungepaarten Elektronen in der 4 *d*- bzw. 5 *d*-Schale des Pd- und Pt-Atoms gekoppelt. Es ist auch gezeigt worden, daß während $Ni(CN)_2\,7\,H_2O$ paramagnetisch ist, das entwässerte Salz sich fast diamagnetisch verhält. Dies wurde als von einer Änderung in der Art der Valenz herrührend angesehen, nämlich vom Übergang heteropolar → homöopolar, der beim Übergang vom hydratwasserhaltigen zum entwässerten Salz stattfinden soll.

II. Die nächste Verbindungsgruppe, Komplexverbindungen genannt, enthält meist vier oder sechs Atomgruppen, die mit einem paramagnetischen Atom so verbunden sind, daß sie einen Komplex bilden, der eine bestimmte positive oder negative Elektrovalenz hat. Sie lassen sich nach ihrem magnetischen Verhalten in die folgenden Untergruppen teilen:

1. Hydratisierte Salze von Elementen, die zur ersten Übergangsgruppe gehören, mit Ausnahme des $Ni(CN)_2\,7\,H_2O$, in dem das magnetische Moment des Kations sehr nahe gleich dem des entwässerten Salzes ist.

Zu dieser Gruppe gehören auch gewisse Hexaminokomplexe des Mangans, Eisens, Kobalts (Kobalto-) und Nickels. Für sie wird angenommen, daß der Komplex durch Dipolmoleküle wie NH_3, H_2O gebildet wird, die sich an das paramagnetische Ion durch rein elektrostatische Kräfte binden.

2. Eine Anzahl von Tetraminokomplexen des Nickels und Kupfers, ebenso wie ähnliche Hydrazinkomplexe von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel, in denen eine kleine, aber deutliche Verminderung des magnetischen Moments des Kations verglichen mit dem im entsprechenden einfachen Salz beobachtet wird. Es wird angenommen, daß es sich hier um eine Wechselwirkung zwischen den Bahnmomenten der *d*-Elektronen (die auch für das magnetische Moment verantwortlich sind) des Kations mit dem Bahnmoment einiger der Elektronen im NH_3- oder N_2H_4-Molekül handelt. Diese Wechselwirkung verhindert die Einstellung der Bahnmomente der *d*-Elektronen und darum auch ihren Beitrag zum magnetischen Moment des Zentralatoms. Jedoch kompensiert diese Wechselwirkung nicht das Spinmoment irgendeines der *d*-Elektronen und kann daher nach der Theorie von London und Heitler nicht als Valenzbindung angesehen werden.

3. Komplexe paramagnetischer Elemente, die entweder diamagnetisch sind, oder in denen eine starke Verminderung des magnetischen Moments im Zentralatom beobachtet wird, oder aber Komplexe, deren Elektrovalenz sich beim Ersatz einer koordinierten Gruppe oder eines koordinierten Moleküls durch ein anderes ändert; sie gehören zur Klasse der wahren Koordinationsverbindungen, deren Theorie zuerst Sidgwick gegeben hat. Zu dieser Klasse gehören die Doppelsalze, wie etwa die Cyanverbindungen der paramagnetischen Elemente.

III. Der Bildungsmechanismus einer Koordinationsverbindung ist der folgende: Jede koordinierte Gruppe, wie NH_3, CO, $(CN)^-$ oder Cl^- enthält ein Paar gegenseitig gekoppelter Elektronen, so die beiden 2 *s*-Elektronen des N im NH_3, die beiden 3 *s*-Elektronen im CO und $(CN)^-$ und die 2 *p*-Elektronen im Cl^-, die die koordinative Bindung bewerkstelligen. Wird die koordinierte Gruppe an die *d*-Schale des Zentralatoms gebunden, so geht aus dem Elektronenpaar der koordinierten Gruppe das eine in die *d*-Schale und das andere in die 4 *p*- (bzw. 5 *p*- oder 6 *p*-) Schale des Zentralatoms über. Die 4 *p*- (bzw. 5 *p*- oder 6 *p*-) Schale des Zentralatoms wird aufgefüllt: von Elektronen 1. aus den an die *d*-Schale gebundenen Koordinationsgruppen und 2. aus den übrigen mit dem Zentralatom verbundenen Koordinationsgruppen. Die Gruppen unter 2. können von Atomen wie Cl oder von Gruppen wie CN, NO_2 usw. ersetzt werden, die

nur ein Elektron an das Zentralatom abgeben. Durch derartiges Ersetzen wird die Elektrovalenz des Komplexes geändert.

Die Gesamtzahl der der 4 *p*- (bzw. 5 *p*- oder 6 *p*-) Schale des Zentralatoms hinzugefügten Elektronen kann in diesen Verbindungen die Zahl sechs niemals überschreiten, und ähnlich bleibt die Zahl in der 4 *s*- (bzw. 5 *s*- oder 6 *s*-) Schale immer zwei. In den sechsfachen Verbindungen ist die Besetzungszahl der *p*-Schale immer sechs; das magnetische Moment des Komplexes hängt von der Zahl der leeren Plätze in der *d*-Schale ab und sein in Bohrschen Magnetonen ausgedrückter Wert wird durch die vom Verfasser vorgeschlagene empirische Formel $n_B = Z - Z'$ wiedergegeben.

Das magnetische Moment gewisser Doppelsalze wie $K_2Ni(CN)_4$ und von vierfachen Verbindungen wie $[Pt(NH_3)_4]SO_4$, in denen die *d*-Schale des Zentralatoms unabhängig von der in der *p*-Schale vorhandenen Zahl Atome vollständig aufgefüllt ist, kann daher durch diese empirische Formel nicht dargestellt werden.

Über eine elementare Grundformel der Variationsrechnung.

Von **M. Herzberger** in Jena.

(Eingegangen am 22. September 1930.)

In der Arbeit wird ein allgemeines, mit jedem homogenen Variationsproblem verbundenes Gesetz (8) angegeben, das es, ebenso wie in der geometrischen Optik, erlaubt, alle Aufgaben, die nur mit den Extremalen des Variationsproblems zusammenhängen, also auf die Frage, ob Maximum, ob Minimum, keine Rücksicht nehmen, in einfacher Weise zu behandeln. Es wird für die Gesamtheit der Extremalen ein vollständiges System von Differentialinvarianten angegeben, der Malussche Satz auf das Variationsproblem übertragen, sowie unter anderem die Eckenbedingung neu abgeleitet.

Bei der Vorbereitung meines Probevortrags vor der Jenaer mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät „Über die Beziehungen zwischen geometrischer Optik und klassischer Mechanik" wurde ich darauf aufmerksam, daß man den in der ZS. f. Phys., Bd. **58**, 1929 vom Verfasser veröffentlichten allgemeinen Satz der geometrischen Optik auch auf andere Probleme der Variationsrechnung übertragen kann.

Anscheinend muß die hier vorliegende Umformung des Grundlemmas der Variationsrechnung bisher der Aufmerksamkeit der Mathematiker entgangen sein; nur die außerordentlich vielseitige Verwendbarkeit sowie die anschauliche Fassung des Satzes rechtfertigt eine Publikation und ausdrückliche Hervorhebung.

Es sei eine bis auf eventuelle Unstetigkeitsflächen (um die Optik hinzuzunehmen) reguläre Funktion von $x_1 \ldots x_k$ und ihre Ableitungen $\dot{x}_i$ nach einem Parameter t gegeben

$$L(x_i, \dot{x}_i). \tag{1}$$

L sei in den $\dot{x}_i$ homogen von erster Ordnung, es bestehe also die Beziehung

$$\sum_1^k L_{\dot{x}_i} \dot{x}_i = L. \tag{2}$$

Den k-dimensionalen Vektor mit den Koordinaten $\dot{x}_i$ bezeichnen wir mit $\mathfrak{v}$, den Vektor mit den Koordinaten $L_{\dot{x}_i}$ bezeichnen wir mit

$$\operatorname{norm} L \tag{3}$$

und lesen das „*Normale von L*". Gleichung (2) schreibt sich vektoriell

$$\mathfrak{v} \operatorname{norm} L = L. \tag{4}$$

Unsere Funktion L bestimmt uns ein Variationsproblem:

$$S = \int_{\alpha} L(x\dot{x})\,dt \tag{5}$$

längs einer Kurve ist eine wohlbestimmte Funktion ihrer Endpunkte, wenn wir t als Parameter auf der Kurve annehmen. $\mathfrak{v}$ stellt dann einen Vektor tangential an die Kurve dar. Deutet man den Parameter t anschaulich als Zeit, in der der Punkt die Kurve durchläuft, dann stellt $\mathfrak{v}$ den *Geschwindigkeitsvektor* dar.

Unter den Kurven, die zwei feste Punkte des k-dimensionalen Raumes miteinander verbinden, sind nun diejenigen ausgezeichnet, für die S einen stationären Wert hat, die sogenannten Extremalen des Variationsproblems. Es sind die Lösungen der Eulerschen Gleichungen

$$\frac{d}{dt}(L_{\dot{x}_i}) = L_{x_i} \tag{6}$$

oder vektoriell geschrieben

$$\text{grad } L = \frac{d}{dt}(\text{norm } L).$$

Hierbei ist natürlich zu beachten, daß in (6) die Ableitungen nach x_i und nach $\dot{x}_i$ als partielle Ableitungen aufzufassen sind.

Betrachten wir eine eindimensionale Extremalenschar und schneiden diese durch zwei reguläre Kurven $\mathfrak{a}(\alpha)$, $\mathfrak{a}'(\alpha)$, dann ergibt sich

$$\frac{\delta S}{\partial \alpha} = (\text{norm}' L)\frac{\delta \mathfrak{a}'}{\partial \alpha} - \text{norm } L \frac{\delta \mathfrak{a}}{\partial \alpha}. \tag{7}$$

Die Ableitung dieses Satzes, den ich als einen Hauptsatz der Variationsrechnung bezeichnen möchte, entspricht vollkommen der Ableitung der Formel (6), kann infolgedessen hier übergangen werden, da sie implizit in allen Lehrbüchern der Variationsrechnung enthalten ist.

An Stelle von Gleichung (7) können wir, da die Extremalenschar beliebig war, auch schreiben

$$\delta S = \text{norm}' L\,\delta \mathfrak{a}' - \text{norm } L\,\delta \mathfrak{a}. \tag{8}$$

Es sei die Aufmerksamkeit der Mathematiker darauf gelenkt, daß Gleichung (8) für eine *ganz beliebige* Extremalenschar gilt. Darin beruht die Bedeutung und die vielfache Anwendungsmöglichkeit des Gesetzes, das eigentlich auf alle Fragen der Variationsrechnung, die die Extremalen betreffen, in einfachster Weise durch Spezialisierung antwortet. Für Extremalenscharen, die einer einschränkenden Bedingung genügen, sind ähnliche Gedankengänge seit Hamilton des öfteren verfolgt worden,

wohl am elegantesten von Carathéodory (Riemann-Webers Diff.-Gleichungen der Mathematik und Physik, herausgegeben von Franck-Mises, S. 170 bis 212), der aber auch für die Ableitung der entsprechenden Sätze die Voraussetzung macht, die betrachtete Extremalenschar überdecke den Raum nur einfach*. Die Methoden von Carathéodory können übrigens dazu dienen, in derselben Weise das inhomogene Problem zu behandeln. Für einen Versuch einer erschöpfenden Behandlung des Variationsproblems und eine große Zahl interessanter Einzelfragen dürfte aber der Hinweis auf die weitere Geltung der Gesetze von Nutzen sein. Die seitherige Beschränkung hat ihre geschichtliche Ursache darin, daß die Frage nach der *Art* des Extremums nur so entscheidbar ist.

Die Bedeutung von (norm L) ergibt sich in folgender Weise. Betrachten wir die $(k-1)$-dimensionale Extremalenschar, die durch einen Punkt $(x_i \dots x_k)$ geht, und tragen auf jeder $S = \text{const.}$ ab. Dann bilden die Endpunkte eine $(k-1)$-dimensionale Fläche $\mathfrak{a}'$, die man als Wellenfläche bezeichnen kann. Für sie gilt

$$\text{norm}' L \, \delta \mathfrak{a}' = 0. \tag{9}$$

norm′ L steht also immer senkrecht auf der Wellenfläche, die zum Ausgangspunkt gehört. Gleichung (8) gibt immer Anlaß zu einer Berührungstransformation. Mit zwei Punkten einer Extremalen, die nicht „konjugiert" sind ($\delta \mathfrak{a} = \delta \mathfrak{a}' = 0$), sind immer zwei Flächenelemente gegeben, die senkrecht stehen auf den Vektoren norm L in den Ausgangspunkten. Man erkennt leicht, daß diese Zuordnung eine Berührungstransformation ist.

Gleichung (4) lehrt uns, daß die Extremale im allgemeinen nicht mit der Normalenrichtung übereinstimmt; Gleichung (6) zeigt uns, wie sich der Normalenvektor beim Fortschreiten längs der Extremalen ändert.

Dem Malusschen Satz entspricht die Tatsache, daß eine Extremalenmannigfaltigkeit, für die in einem Punkt

$$\text{norm}\, L \, \delta \mathfrak{a} = d\Phi \tag{10}$$

ein totales Differential in den zugehörigen Variablen ist, diese Eigenschaft behält.

Verfasser schlägt vor, entgegen der bisherigen Übung eine solche Extremalenschar als *Felde* zu bezeichnen, auch wenn die Extremalen Teile des Raums mehrfach überdecken. Eine derartige Extremalenschar

---

* Anmerkung bei der Korrektur. Herr Prof. Carathéodory machte mich gütigst darauf aufmerksam, daß man in der Theorie der kanonischen Transformationen obige Beschränkung schon fallen gelassen habe.

besitzt immer im übertragenen Sinne orthogonale Trajektorien. Bedingung (10) läßt sich natürlich auch in der Form schreiben, daß für zwei beliebige Variablen immer gilt

$$\frac{\partial}{\partial u}(\text{norm } L)\frac{\partial a}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v}(\text{norm } L)\frac{\partial a}{\partial u}. \tag{11}$$

Natürlich bildet jede von einem Punkt ausgehende Extremalenschar ein Feld.

Insbesondere können wir hier die Gesamtheit aller Extremalen in der Umgebung einer festen Extremale studieren. Gleichung (8) gibt als Integrabilitätsbedingungen $\frac{k(k-1)^2(k-2)}{2}$ Geichungen der Form

$$\frac{\partial}{\partial u}(\text{norm } L)\frac{\partial a}{\partial v} - \frac{\partial}{\partial v}(\text{norm } L)\frac{\partial a}{\partial u} = \frac{\partial}{\partial u}(\text{norm}' L)\frac{\partial a'}{\partial v} - \frac{\partial}{\partial v}(\text{norm}' L)\frac{\partial a'}{\partial u}. \tag{12}$$

(12) gibt uns ein vollständiges System von Differentialinvarianten erster Ordnung für das Variationsproblem. Wie man diese Invarianten für die Aufstellung allgemeiner geometrischer Sätze verwendet, hat Verfasser für die geometrische Optik in seiner von der Jenaer mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät angenommenen Habilitationsschrift (ZS. f. angew. Math. 1930) gezeigt.

Insbesondere erhält man aus (12) sehr schöne geometrische Sätze für die Extremalen in der Umgebung konjugierter Punkte.

Es sei darauf hingewiesen, daß auch das Verhalten an Unstetigkeitsflächen wohl bestimmt ist. Legen wir $\delta a = \delta a'$ in die Unstetigkeitsfläche, so ergibt (8)

$$(\text{norm}' L - \text{norm } L)\,\delta a = 0, \tag{13}$$

eine Gleichung, die dem Brechungsgesetz der geometrischen Optik entspricht.

In einem Stetigkeitspunkt muß aber stets

$$\text{norm}' L = \text{norm } L \tag{14}$$

sein, auch wenn etwa die Extremale eine Ecke hat. Gleichung (14) gibt die „Eckenbedingung" der Variationsrechnung.

Verfasser glaubt, daß obige Andeutungen genügen, um die Fruchtbarkeit des Grundgesetzes aufzuweisen. In allen Fällen, in denen man Erkenntnisse über die Extremalen gewinnen will, ohne sich auf die Frage, von welcher Art das Extremum ist, einzulassen, also für fast alle physikalischen Disziplinen, wird sich durch die Anschaulichkeit und Allgemeinheit ein Vorteil ergeben. Als ein mit diesen Methoden unschwer zu behandelndes

Problem sei die von Carathéodory (Münch. Sitz.-Ber. 1926) behandelte Frage nach den Variationsproblemen angeführt, die eine Abbildung des Punktraums vermitteln, derart, daß alle Extremalen durch einen Punkt sich wieder in einem Punkt vereinigen.

Eine systematische Durcharbeitung der einzelnen Variationsprobleme in dieser Richtung dürfte lohnend sein; die Untersuchungen von Kneser und vor allem von Carathéodory auf diesem Gebiet könnten vielleicht auch durch Erfassung der Gesamtheit aller Nachbarextremalen vervollständigt werden.

Auch die in den Hamiltonschen Arbeiten niedergelegten Gedanken empfangen von hier aus eine eigenartige Beleuchtung. Doch muß Verfasser, dessen Arbeitsfeld die geometrische Optik bildet, sich eine weitere Ausführung der hier angedeuteten Ansätze versagen.

Jena, Carl Zeiss, den 18. September 1930.

Eine Bemerkung zur Diracschen Theorie der Lichtzerstreuung und Dispersion.

Von Ig. Tamm in Moskau.

(Eingegangen am 23. September 1930.)

Es wird gezeigt, daß die Streuung der Strahlung an einem Paar von Elektronen, bei der *beide* Elektronen einen Quantensprung ausführen, nur in dem bereits von Dirac betrachteten Spezialfalle möglich ist. Weiter wird die Bedeutung der Berücksichtigung der Antisymmetrie der Wellenfunktion für die folgerichtige Behandlung dieses Falles hervorgehoben.

§ 1. Die Streuung eines Lichtquants durch die Materie besteht nach der Diracschen Theorie bekanntlich aus einer Folge von zwei Elementarprozessen, nämlich aus der Absorption des einfallenden und der Emission des gestreuten Lichtquants.

Gewöhnlich wird die Streuung der Strahlung durch ein einzelnes Elektron betrachtet. Es kann aber auch die Frage aufgeworfen werden, ob beim Vorhandensein von mehreren, sagen wir von einem Paar Elektronen, nicht auch weitere Streuprozesse vorkommen können, bei denen das einfallende Lichtquant durch das eine Elektron absorbiert, das gestreute Quant aber durch das *andere* Elektron emittiert wird. Sind solche Prozesse überhaupt möglich, so muß die Wahrscheinlichkeit einer Streuung an einem Paar von Elektronen mit der Wahrscheinlichkeit der Streuung an einem einzelnen Elektron vergleichbar sein.

Tatsächlich hat Dirac* bereits einen Spezialfall solcher Streuung an einem Paar von Elektronen betrachtet, nämlich den Fall, daß der Anfangszustand des einen der streuenden Elektronen mit dem Endzustand des anderen identisch ist. In § 3 werden wir diesen Fall näher betrachten.

§ 2. Es soll nun gezeigt werden, daß der allgemeinere Fall der Streuung an einem Paar von Elektronen, in welchem nämlich die Anfangszustände m und n und die Endzustände m' und n' der beiden Elektronen alle voneinander verschieden sind, überhaupt unmöglich ist. In diesem Falle gibt es acht mögliche Doppelübergänge des Systems von dem Anfangszustand a (Elektronen m und n, einfallendes Lichtquant ν) in den Endzustand c (Elektronen m' und n'; gestreutes Lichtquant ν'), die man leicht angeben könnte. Für unsere Zwecke genügt es aber zu bemerken, daß man einem jeden solcher Doppelübergänge einen anderen zuordnen kann, der sich

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 360, 1930.

von dem ersten nur durch die Reihenfolge der Elementarübergänge unterscheidet; vgl. z. B. die Übergänge

$$(m, \nu) \to m'; \quad n \to (n', \nu'), \tag{I}$$

(das soll heißen: erst springt das Elektron m in den Zustand m' unter Absorption von ν, dann das Elektron n in den Zustand n' unter Emission von ν') und

$$n \to (n', \nu'); \quad (m, \nu) \to m'. \tag{II}$$

Bezeichnet man einen Zwischenzustand des Systems (z. B. im Falle (I) den Zustand, in welchem die Elektronen sich in den Zuständen m' und n befinden und kein Lichtquant vorhanden ist) mit b, so ist bekanntlich die Gesamtwahrscheinlichkeit der betrachteten Streuung proportional zu

$$\left| \sum_b \frac{V_{cb} V_{ba}}{W_b - W_a} \right|^2, \tag{1}$$

wo mit V_{ba} und V_{cb} die Wahrscheinlichkeitsamplituden der Übergänge $a \to b$ und $b \to c$ und mit W_a und W_b die Energie des Systems in den Zuständen a und b bezeichnet ist.

Da die Energie des Systems im Anfangs- und Endzustand gleich groß sein muß ($W_c = W_a$), so müssen die Energieänderungen bei den aufeinanderfolgenden Elementarübergängen [z. B. $(m, \nu) \to m'$ und $n \to (n', \nu')$] entgegengesetzt gleich sein. Somit nimmt die Energiedifferenz $W_b - W_a$ für je zwei Doppelübergänge, die sich nur durch die Reihenfolge der Elementarübergänge unterscheiden [z. B. (I) und (II)], entgegengesetzt gleiche Werte an. Sind also die Zähler $V_{cb} V_{ba}$ der Glieder der Summe (1), die diesen Doppelübergängen entsprechen, einander gleich, so ist diese Summe gleich Null.

Das ist auch wirklich der Fall. Denn die Wahrscheinlichkeitsamplituden der Elementarübergänge hängen von der Reihenfolge, in der diese Übergänge ausgeführt werden, nur insofern ab, als in den entsprechenden Ausdrücken die Jordan-Wignersche Vorzeichenfunktion

$$\mathcal{V}_l = \prod_{k \leq l} (1 - 2 N_k) \tag{2}$$

vorkommt (N_k ist die Zahl der Elektronen im Zustande k, die entweder Null oder Eins sein kann, und es wird vorausgesetzt, daß alle Elektronzustände in eine bestimmte Reihenfolge geordnet sind). Die Wahrscheinlichkeitsamplitude eines Übergangs, bei welchem ein Elektron aus dem Zustande l in den Zustand m springt, enthält nämlich den Faktor $\mathcal{V}_l \mathcal{V}_m$, wobei die Argumente N_l und N_m der beiden Funktionen $\mathcal{V}_l$ und $\mathcal{V}_m$

gleich Null zu setzen sind*. Es ist aber unschwer zu beweisen**, daß die Produkte dieser Faktoren für zwei Doppelübergänge, die sich nur durch die Reihenfolge der Elementarübergänge unterscheiden, einander gleich sind und daß somit auch die Produkte $V_{cb}V_{ba}$ für diese Übergänge den gleichen Wert haben. Damit wird der Beweis vollendet, daß die Summe (1) verschwindet und daß somit die Wahrscheinlichkeit der betrachteten Streuung der Strahlung an einem Paar von Elektronen gleich Null ist.

§ 3. Hätten wir in § 2 den Vorzeichenfaktor $\mathcal{V}_l\mathcal{V}_m$ in dem Ausdruck der Übergangswahrscheinlichkeit außer acht gelassen, so wären wir dennoch zu denselben Ergebnissen gelangt. Dagegen ist die Berücksichtigung dieses Faktors, d. h. die Berücksichtigung der Antisymmetrie der Wellenfunktion, für den Beweis eines von Dirac (l. c.) ausgesprochenen Satzes ausschlaggebend. Da Dirac selbst diesen Beweis nicht mitteilt, so werden wir ihn hier kurz skizzieren.

Man betrachte wieder die Streuung eines Lichtquants ν. Vor der Streuung soll der Elektronenzustand m durch ein Elektron besetzt, der Zustand m' aber unbesetzt sein; nach der Streuung soll dagegen m' besetzt und m unbesetzt sein. Es gebe eine Anzahl verschiedener mit der Streuung des Lichtquants verbundener Doppelübergänge des Elektrons aus dem Zustande m in m'; die entsprechenden Zwischenzustände des Elektrons seien mit n_1, n_2, n_3 usw. bezeichnet.

Nun behauptet Dirac, daß die Wahrscheinlichkeit der Streuung unabhängig davon ist, ob in einen (oder mehreren) der Zustände n_1, n_2 ... (z. B. in n_1) vor wie nach der Streuung ein Elektron vorhanden ist oder nicht. Ist nämlich n_1 unbesetzt, so ist z. B. der Doppelübergang

$$(m, \nu) \to n_1, \quad n_1 \to (m', \nu') \tag{A}$$

möglich; ist dagegen n_1 von Anfang an besetzt, so wird die umgekehrte Folge von Elementarübergängen

$$n_1 \to (m', \nu'), \quad (m, \nu) \to n_1 \tag{B}$$

möglich.

Wir werden beweisen, daß in beiden Fällen der Ausdruck (I) wirklich den gleichen Wert hat. In beiden Fällen enthält die Wahrscheinlichkeitsamplitude $V_{cb}V_{ba}$ eines jeden in Betracht kommenden Doppelübergangs einen Vorzeichenfaktor von dem Typus

$$\alpha_i = \mathcal{V}_m\mathcal{V}_{n_i} \cdot \mathcal{V}_{n_i}\mathcal{V}_{m'}. \tag{3}$$

---

* Vgl. z. B. Ig. Tamm, ZS. f. Phys. **62**, 545, 1930, Gleichung (24), wobei im allgemeinen Falle $\delta_{0,\,l-m+\sigma}\, b^{\lambda\,s\,r}_{\sigma\,m\,l}$ durch $e^{\lambda}_{\sigma}\int \psi^{*r}_{l}\gamma e^{i\mathfrak{k}_\sigma \mathfrak{R}}\psi^{s}_{m}\,d\tau$ zu ersetzen ist.

** Einen ganz ähnlichen Beweis werden wir in § 3 ausführlich angeben.

Wenn alle Zwischenzustände n_i vor der Streuung unbesetzt sind, so ist $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \ldots$*. Wenn dagegen z. B. n_1 besetzt ist und an die Stelle des Übergangs (A) der Übergang (B) tritt, so kehrt sich das Vorzeichen des Nenners $W_b - W_a$ des entsprechenden Gliedes der Summe (I) um (vgl. S. 706). Der Wert von (1) wird also nur dann unverändert bleiben, wenn im Falle (B) der Faktor α_1 dieses Gliedes entgegengesetzt gleich den Faktoren $\alpha_2 = \alpha_3 \ldots$ wird. Wir zeigen, daß im Falle (B) wirklich

$$\alpha_1 = -\alpha_2 \tag{4}$$

wird.

Man berechnet leicht, daß für den Übergang (B)

$$\alpha_1 = \mathcal{V}_{n_1}(N_m = 1)\,\mathcal{V}_{m'}(N_m = 1)\,\mathcal{V}_m(N_{m'} = 1)\,\mathcal{V}_{n_1}(N_{m'} = 1)$$

ist, wo nur die von Null verschiedenen Argumente der Funktionen $\mathcal{V}$ ausgeschrieben sind**.

Dagegen erhält man z. B. für den Übergang $(m, \nu) \to n_2; n_2 \to (m', \nu')$

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= \mathcal{V}_m(N_{n_1} = 1)\,\mathcal{V}_{n_2}(N_{n_1} = 1)\,\mathcal{V}_{n_2}(N_{n_1} = 1)\,\mathcal{V}_{m'}(N_{n_1} = 1)\\ &= \mathcal{V}_m(N_{n_1} = 1)\,\mathcal{V}_{m'}(N_{n_1} = 1).\end{aligned}$$

Nun gilt für zwei beliebige Zustände m und m'

$$\mathcal{V}_{m'}(N_m = 1)\,\mathcal{V}_m(N_{m'} = 1) = -1. \tag{5}$$

Denn man erhält aus (2) $\mathcal{V}_{m'}(N_m = 1) = -1$, $\mathcal{V}_m(N_{m'} = 1) = 1$, wenn $m < m'$ angenommen wird, und die entgegengesetzten Vorzeichen, wenn $m > m'$ angenommen wird. Somit wird

$$\alpha_1 = -\mathcal{V}_{n_1}(N_m = 1)\,\mathcal{V}_{n_1}(N_{m'} = 1)$$

und

$$\alpha_1\alpha_2 = -[\mathcal{V}_{n_1}(N_m = 1)\,\mathcal{V}_m(N_{n_1} = 1)]\,[\mathcal{V}_{n_1}(N_{m'} = 1)\,\mathcal{V}_{m'}(N_{n_1} = 1)].$$

Gemäß (5) wird jede der eckigen Klammern gleich -1 und es ergibt sich

$$\alpha_1\alpha_2 = -1,$$

woraus (4) folgt. Der Ausdruck (1) und somit auch die Wahrscheinlichkeit der Streuung hat also in den Fällen (A) und (B) den gleichen Wert, weil die Umkehrung des Vorzeichens von $W_b - W_a$ durch die Umkehrung des Vorzeichens von α_1 aufgehoben wird.

Moskau, Staatl. Elektrotechn. Forschungsinstitut, Abteil. f. Phys.

---

* Vgl. Ig. Tamm, l. c., Ausdruck für $v_{cb}v_{ba}$ auf S. 556.

** Sind in dem System mehr als zwei Elektronen vorhanden, so wird nur die Schreibweise etwas umständlicher, an dem Beweis wird aber nichtsWesentliches geändert.

Über eine an Kupfer-Kupferoxydulzellen beobachtete Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes.

Von **Horst Teichmann** in Dresden.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1930.)

Es werden Messungen mitgeteilt, die zeigen, daß der Sperrschichtphotoeffekt einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt.

Die Arbeiten von B. Lange* und W. Graffunder** bestätigen die Annahme, daß der von A. H. Pfund*** und D. Steinberg**** beschriebene, strahlungselektrische Effekt an Grenzschichten zwischen Metallen und unipolaren Halbleitern lichtelektrischen Charakter trägt. In den vorläufigen Mitteilungen von E. Duhme und W. Schottky† und H. Kerschbaum†† wird für diesen Effekt die Bezeichnung „Sperrschichtphotoeffekt" geprägt. Dieser allein ist für das Auftreten eines lichtelektrischen Stromes in einer Zelle, die aus einem mit Metallelektroden in Berührung stehenden, unipolaren Halbleiter besteht, verantwortlich zu machen, wenn keine Vorspannung an die Zelle gelegt wird.

Wie zahlreiche Untersuchungen gezeigt haben, ist der äußere lichtelektrische Effekt unabhängig von der Temperatur, während der innere lichtelektrische Effekt mit wachsender Temperatur zunimmt†††. Aus den bisher vorliegenden Arbeiten über das lichtelektrische Verhalten unipolarer Halbleiter sind keine Angaben über eine Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes zu entnehmen.

Auf eine solche deuten jedoch Beobachtungen hin, wie wir sie an Kupfer—Kupferoxydulzellen gemacht haben, welche als Photometer dienten††††. Es zeigt sich, daß bei Belichtung mit einer konstanten, hochkerzigen Lichtquelle der lichtelektrische Strom mit zunehmender Erwärmung der Zelle durch die Strahlung der Lichtquelle abnimmt. Durch Einschalten eines Wassertroges in den Strahlengang läßt sich dieser Effekt beseitigen.

---

* B. Lange, ZS. Phys. **31**, 139, 1930.
** W. Graffunder, ebenda **31**, 375, 1930.
*** A. H. Pfund, Phys. Rev. **7**, 289, 1916.
**** D. Steinberg, Ukr. Phys. Abhandlgn. **1**, 45, 1926.
† E. Duhme u. W. Schottky, Die Naturwissensch. **18**, 735, 1930.
†† H. Kerschbaum, ebenda **18**, 832, 1930.
††† B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 187 ff., Berlin 1928.
†††† Horst Teichmann, Die Naturwissensch. **18**, 867, 1930.

Da diese Beobachtungen auf einen negativen Temperaturkoeffizienten des Sperrschichtphotoeffekts unserer Cu—CuO_2-Zellen hinwiesen, schlossen wir auf eine Steigerung der Elektronenausbeute bei sinkender Temperatur. Es erschien uns daher angebracht, die lichtelektrischen Ströme zu messen, die eine Cu—CuO_2-Zelle liefert, wenn sie abgekühlt wird.

Meßzelle. Der wesentlichste Bestandteil der Zelle ist eine Kupferplatte, die mit einer Kupferoxydulschicht bedeckt ist. Die CuO_2-Schicht ist weiterhin durch ein besonderes Verfahren mit einer dünnen, durchsichtigen

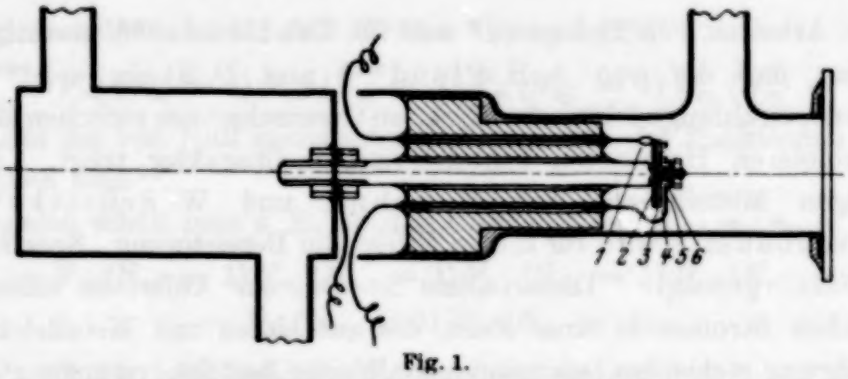


Fig. 1.

1. Lötstelle: Kupferplatte-Konstantandraht; 2. Kupferplatte (Mutterkupfer); 3. Kupferoxydulschicht; 4. durchsichtige Kupferhaut: 5. ringförmige Gegenelektrode; 6. Preßspanisolation.

Kupferhaut überzogen, welche wir als Gegenelektrode benutzen. Wir entnehmen diese Platten den Ladesystemen von Trockengleichrichtern der Firma Wilhelm Zeh, Freiburg.

Die kreisförmige Cu—CuO_2-Scheibe von 18 mm Durchmesser steckt auf einem Zapfen am Ende eines 4 mm starken Kupferstabes. Als Gegenelektrode dient ein Ring aus 0,5 mm starkem Kupferblech mit drei Querspeichen, der durch Preßspan gegen den Zapfen des Kupferstabes isoliert ist. Er wird durch eine Mutter auf die dünne Kupferhaut gepreßt, die das Kupferoxydul bedeckt, und stellt so einen einwandfreien Kontakt her (vgl. Fig. 1).

Die Konstruktion der Meßzelle hat folgendes zu ermöglichen: 1. Kühlung der Cu—CuO_2-Schicht; 2. Messung der Kühltemperatur.

Die Abkühlung erfolgt durch Wärmeleitung, indem der Kupferstab, an dessen einem Ende sich die Cu—CuO_2-Zelle befindet, am anderen Ende auf tiefe Temperaturen gebracht wird.

Die Temperaturmessung geschieht thermoelektrisch. Zu diesem Zwecke ist an die Rückseite der Kupferscheibe, welche der CuO_2-Schicht als Unterlage dient (Mutterkupfer, ein Konstantandraht angelötet. Die an der

Lötstelle erzeugte thermoelektrische Kraft dient als Maß für die Temperatur der Zelle. Das Thermoelement ist in einem Vorversuch ausgeeicht worden.

Die Abkühlung wird zunächst nach einem von H. E. Ives und A. L. Johnsrud* angegebenen Verfahren durch Verdampfen von flüssiger Luft mit Hilfe einer elektrisch geheizten Spirale erreicht. Die kalte Luft wird durch ein Messinggefäß geleitet, das auf den Kupferstab aufgeschraubt ist. Später haben wir die flüssige Luft direkt in das Messinggefäß hineingepumpt.

Um ein Niederschlagen der Luftfeuchtigkeit auf die abgekühlte Cu—Cu_2O-Zelle zu vermeiden, ist es erforderlich, sie in ein evakuierbares Glasgefäß einzubauen. Wie man der Figur entnimmt, ist dies mittels eines Bernsteinstopfens geschehen, der mit weißem Siegellack eingekittet ist. Die Belichtung erfolgt durch ein aufgekittetes Quarzfenster.

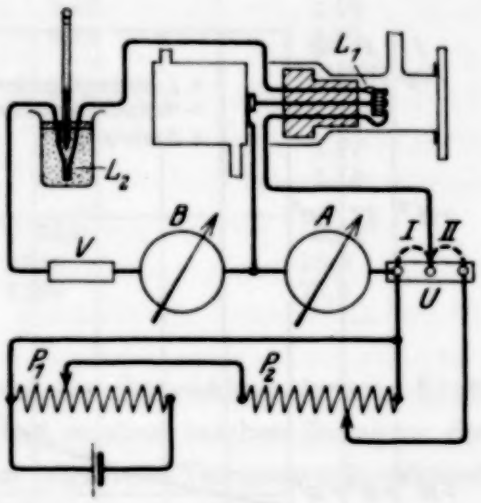


Fig. 2.

Versuchsanordnung. Da der von uns beobachtete Temperatureinfluß unter Umständen ein Leitfähigkeitseffekt hätte sein können, mußten wir die Versuchsanordnung so wählen, daß sie außer der Messung des lichtelektrischen Stromes, welcher ohne Vorspannung in der Cu—Cu_2O-Zelle entsteht, und der Messung der Kühltemperatur noch die Messung des Widerstandes gestattet.

Zur Messung des lichtelektrischen Stromes dient ein Spiegelgalvanometer mit 300 Ohm bzw. 10000 Ohm Widerstand von Siemens & Halske (*A* in Fig. 2).

Die Thermokraft, welche in der Lötstelle L_1 erzeugt wird, mißt ein zweites Spiegelgalvanometer mit 10 bzw. 100 Ohm Widerstand von Siemens & Halske in Verbindung mit einem Vorschaltwiderstand von 3000 Ohm (*B* und *V* in Fig. 2).

Die Temperatur der zweiten Lötstelle im Thermokreis L_2 wird konstant gehalten, und die Konstanz mit einem Thermometer kontrolliert.

Der Zellenwiderstand läßt sich mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes berechnen, wenn man bei den verschiedenen Temperaturen gleichzeitig

* H. E. Ives, a. A. L. Johnsrud, Journ. Opt. Soc. **11**, 565, 1925; vgl. auch M. Grützmann, Ann. d. Phys. **1**, 49, 1929.

mit dem lichtelektrischen Strom die durch den Sperrschichtphotoeffekt hervorgerufene, elektromotorische Kraft (photoelektromotorische Kraft) mißt. Ihre Bestimmung erfolgt mittels der Poggendorfschen Kompensationsmethode. Die Kompensationsspannung liefern zwei hintereinandergeschaltete Potentiometer P_1 und P_2. Als Nullinstrument verwenden wir das gleiche Spiegelgalvanometer, das für die Messung des lichtelektrischen Stromes benutzt wird. Aus Fig. 2 geht hervor, daß es den

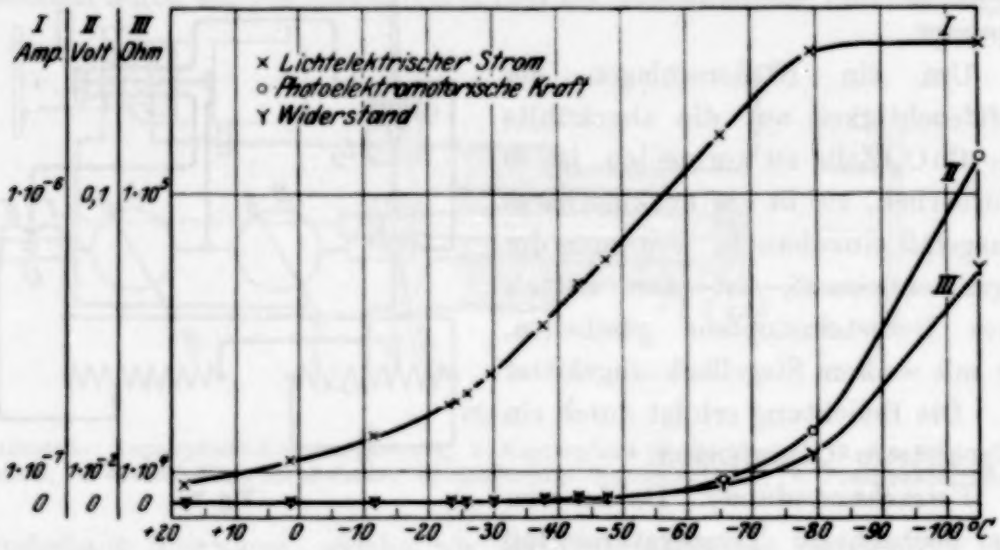


Fig. 3.

lichtelektrischen Strom mißt, wenn sich der Umschalter U in der Stellung I befindet; daß es als Nullinstrument für die Spannungsmessung dient, wenn der Umschalter die Stellung II einnimmt.

Als Lichtquelle dient eine 2 Volt-Lampe, die praktisch keine Wärmestrahlen aussendet. Sie wird durch eine Akkumulatorenbatterie von 120 Amp.-Stunden Kapazität gespeist und stellt eine Lichtquelle von ausgezeichneter Konstanz dar.

Versuchsergebnisse. In Fig. 3 ist die *Temperaturabhängigkeit* des lichtelektrischen Stromes, der *photoelektromotorischen* Kraft und des Widerstandes der oben beschriebenen Meßzelle graphisch veranschaulicht. Die dazu gehörigen numerischen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Man erkennt, daß der Sperrschichtphotoeffekt einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt, denn er löst lichtelektrische Elektronen aus, deren Menge bis — 80° C ansteigt. Der lichtelektrische Strom hat dort den 25fachen Betrag seines Wertes bei Zimmertemperatur angenommen.

Tabelle.

t = Temperatur, i = lichtelektrischer Strom, e = photoelektromotorische Kraft, w = Widerstand.

t °C	i Amp.	e Volt	w Ohm
+ 18,2	$0{,}605 \cdot 10^{-7}$	$0{,}538 \cdot 10^{-4}$	$0{,}890 \cdot 10^{3}$
+ 1,8	1,35	1,34	0,995
— 11,3	2,12	2,45	1,16
— 23,1	3,14	4,29	1,36
— 23,7	3,30	—	—
— 25,7	3,52	5,00	1,42
— 29,4	4,18	6,29	1,50
— 37,8	5,80	10,3	1,77
— 43,0	7,06	15,0	2,13
— 47,5	7,90	—	—
— 65,4	11,9	75,0	6,30
— 79,0	14,6	234	16,0
—105,3	14,8	1130	75,8
—107,8	15,2	—	—

Dann bleibt er nahezu konstant, während die *photoelektromotorische* Kraft weiter zunimmt. Die Erklärung dafür liegt in einer raschen Zunahme des Widerstandes der Cu_2O-Schicht, dessen negativer Temperaturkoeffizient demnach mit sinkender Temperatur wächst.

Den Anlaß zu den mitgeteilten Untersuchungen gaben Beobachtungen der Herren Manfred Richter und Heinz Schönfeld, die im Rahmen des fortgeschrittenen Praktikums auf Anregung von Herrn Prof. Dember über Kupfer—Kupferoxydulzellen arbeiteten.

Die genannten Herren haben mich bei der Ausführung der Messungen weitgehend unterstützt, wofür ich Ihnen an dieser Stelle besonders danken möchte.

Dresden, Physikalisches Institut der Sächsischen Technischen Hochschule, September 1930.

Über die Realität des „Neumannschen Dreiecks".

Von **N. Fuchs** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1930.)

Die gegen die Realität des Neumannschen Satzes erhobenen Einwendungen sind nicht stichhaltig. Seine Gültigkeit wird auch auf experimentellem Wege nachgewiesen.

Obgleich der Neumannsche Satz aus den Grundprinzipien der Kapillaritätslehre streng ableitbar und, man könnte sagen, beinahe trivial ist, so trifft man doch mitunter, besonders in der englischen Literatur*, die Auffassung, daß es sich dabei nicht um ein physikalisches Gesetz, sondern lediglich um eine Art mathematischer Fiktion handle. Darum scheint mir eine kurze Besprechung dieses Gegenstandes nicht überflüssig.

Zweckmäßig wird der Satz wie folgt formuliert: in einem im Gleichgewicht befindlichen System aus drei flüssigen Phasen oder zwei flüssigen

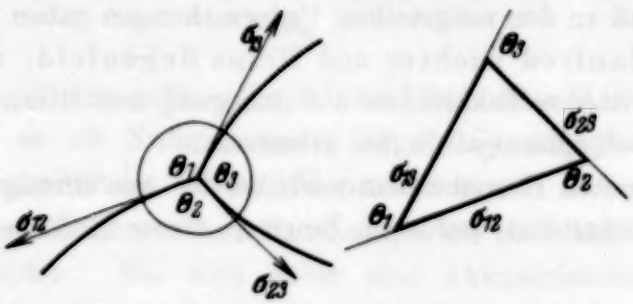


Fig. 1.

und einer Gasphase, bilden die Grenzflächen miteinander solche Randwinkel $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ (siehe Fig. 1, die einen zur Randkurve senkrechten Schnitt darstellt), daß

$$\frac{\sigma_{12}}{\sin \Theta_3} = \frac{\sigma_{13}}{\sin \Theta_2} = \frac{\sigma_{23}}{\sin \Theta_1},$$

d. h. die Summe der Vektoren $\vec{\sigma}_{12}$, $\vec{\sigma}_{23}$ und $\vec{\sigma}_{13}$ gleich Null ist ($\sigma \ldots$ sind entsprechende Grenzflächenspannungen). Dieser Satz kann aus der all-

* In letzter Zeit z. B. C. A. Burton, Nature **123**, 759, 1929.

gemeinen Definition der Oberflächenspannung als freier Oberflächenenergie abgeleitet werden, indem man das Minimum der freien Energie des ganzen Systems aufsucht*. Sehr wichtig ist der Umstand, daß die Randbedingungen, wie sie aus der Ableitung folgen, von der Erdschwere oder anderen auf die Flüssigkeiten eventuell wirkenden äußeren Kräften unabhängig sind. Davon kann man sich übrigens auf sehr einfache Weise überzeugen: Schneidet man aus dem System senkrecht zur Randkurve eine unendlich dünne runde Scheibe (siehe Fig. 1) und vermindert ihren Durchmesser unbegrenzt, so verschwinden alle auf sie wirkenden Kräfte außer den Grenzflächenspannungen und wir bekommen den N. S. (Neumannschen Satz). Notwendig für seine Gültigkeit ist nur die Bedingung, daß die Krümmungsradien der Grenzflächen im Verhältnis zum Wirkungsradius der Molekularkräfte groß sein müssen.

Als Haupteinwand gegen die Realität des N. S. wurde öfters auf die Unmöglichkeit hingewiesen, das verlangte Kräftedreieck tatsächlich zu konstruieren (wenigstens im wichtigsten Falle eines Systems mit zwei Flüssigkeiten). Quincke** und Marangoni*** kamen nämlich auf Grund ihrer Versuche und Rayleigh**** auf Grund theoretischer Überlegungen zu dem Schluß, daß die Oberflächenspannung einer der Flüssigkeiten (z. B. des Wassers σ_w) immer größer als die Summe der Oberflächenspannung der anderen (z. B. einer organischen Flüssigkeit, σ_0) und der Grenzflächenspannung, σ_{w0} ist: $\sigma_w > \sigma_0 + \sigma_{w0}$. Abgesehen von der Tatsache, daß sich viele Flüssigkeitspaare dieser Regel nicht fügen†, so kommt der ganze Einwand in Wegfall, wenn man den N. S., wie wir es oben getan haben, statt auf reine Flüssigkeiten auf Phasen eines Systems d. h. auf gesättigte Lösungen der Komponenten ineinander (mit Oberflächenspannungen σ'_w und σ'_0) anwendet, da hierbei meist $\sigma'_w < \sigma'_0 + \sigma_{w0}$ ist††.

Vor kurzem hat Lyons††† den Beweis zu erbringen versucht, daß der N. S. einer Korrektur auf Schwereeinfluß bedürfe, und hat dafür auch eine Formel abgeleitet. Wie schon angedeutet, ist diese Ansicht prinzipiell irrtümlich; was die Ableitung anbetrifft, so liegt hier die Fehlerquelle,

---

* Nach der Gaußschen Methode, Enz. d. math. Wiss., Bd V_1, Art. „Kapillarität".

** G. Quincke, Pogg. Ann. **139**, 60, 1870.

*** M. Marangoni, Pogg. Ann. **143**, 348, 1871.

**** W. Rayleigh, Scient. Pap. **3**.

† W. Harkins u. W. Feldman, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2665, 1921.

†† N. Fuchs, Kolloid-ZS. **52**, September 1930.

††† S. Lyons, Journ. chem. soc. 1930, S. 623.

wie es scheint, in der Annahme, daß die Flüssigkeitstropfen von zwei Kugelflächen begrenzt sind.

Jedenfalls wäre eine direkte experimentelle Prüfung des N. S. sehr wünschenswert. Leider sind die bis jetzt veröffentlichten diesbezüglichen Arbeiten nicht einwandfrei. Coghill und Anderson* haben die Randwinkel nach der Methode der „flachen Tropfen" gemessen. Bei dem Paar: Paraffinöl—Wasser war die Übereinstimmung mit dem N. S. befriedigend, in allen anderen Fällen aber sehr schlecht. Außer der Ungenauigkeit der Quinckeschen Methode war hier namentlich bei Messungen mit leichtflüssigen Stoffen wahrscheinlich die Verwendung eines offenen Gefäßes verhängnisvoll, da sich in einem solchen offenbar kein Gleichgewichtszustand einstellen kann.

Lyons** photographierte kleine, auf einer flachen Flüssigkeitsoberfläche schwimmende Tropfen mittels einer Mikrokammer und maß

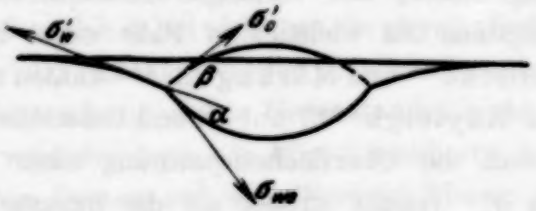


Fig. 2.

auf den Aufnahmen die Randwinkel. Seine Ergebnisse stehen mit dem N. S. in vollem Widerspruch. Hier muß aber auf eine wichtige Fehlerquelle hingewiesen werden: infolge der „Durchbiegung" der flachen Obertläche ist bei der Lyonsschen Versuchsanordnung die genaue Bestimmung eines der beiden Randwinkel (auf Fig. 2 von β) überhaupt nicht möglich. In der Tat, je größer die Durchbiegung, desto beträchtlicher waren bei Lyons die Abweichungen von dem N. S. Außerdem lassen die großen Schwankungen der beobachteten Winkelwerte bei einigen Stoffen eine Verunreinigung der Oberflächen vermuten.

Ich habe Winkelmessungen nach der Möllerschen*** Methode ausgeführt: mittels eines horizontal umgelegten Mikroskops mit Okularnetz wurden die Tangentenrichtungen der Grenzflächenkonturen in ihrem Schnittpunkt bestimmt und die Winkel an einem auf dem Tubus angebrachten Kreis mit Gradteilung abgelesen. Die Flüssigkeiten befanden sich entweder

* W. Coghill u. C. Anderson, Techn. Pap. Bur. of Mines **262**, 1923.
** S. Lyons, l. c.
*** H. Möller, Ann. d. Phys. **25**, 725, 1908.

in einer 1 cm dicken planparallelen Küvette bei α-Bestimmung, oder in einem ebenso weiten über den Rand gefüllten Gläschen für β-Bestimmung, da hier ein konvexer Meniskus erforderlich ist. Die „Durchbiegung" der Oberfläche konnte nötigenfalls mittels Graphitstäbchen in gewünschter Richtung erzeugt werden (siehe Fig. 3). Dabei erwies sich, daß die Winkelwerte, wie das auch sein mußte, von den seitens der Stäbchen auf die Tropfen wirkenden Kräfte unabhängig sind. Große Sorgfalt wurde auf die Reinheit der Gefäße und der verwendeten Flüssigkeiten, auf Luftdichtigkeit der Apparatur und vollständige Sättigung sämtlicher Phasen verwandt. Bei

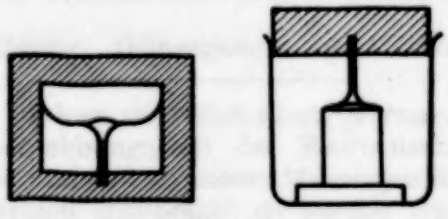


Fig. 3.

den kapillarinaktiven Stoffen vermindern die kleinsten Spuren von Verunreinigungen die Kapillarkonstanten, besonders die Grenzflächenspannung σ_{w_0}, sehr beträchtlich. Darum ist es äußerst schwer, in diesem Falle genaue, gut reproduzierbare Winkelwerte zu erhalten, und für den Zweck der Prüfung des N. S. muß man zu kapillaraktiven Flüssigkeiten greifen. Ich habe mich auf die wenigen solcher Verbindungen beschränkt, für welche zuverlässige σ_0'-, σ_w'- und σ_{w_0}-Werte vorliegen. Es wurden für jeden Winkel mindestens 100 Ablesungen gemacht und daraus das Mittel gezogen. Der mittlere Beobachtungsfehler übertraf nicht 1°.

$t^0 = 20^0$.

Flüssigkeiten		σ_w'	σ_0'	σ_{w_0}	α	β	$\sigma_0' \sin\beta - \sigma_{w_0} \sin\alpha$	$\sigma_0' \cos\beta + \sigma_{w_0} \cos\alpha - \sigma_w'$
Benzol-Wasser	*	62,35	28,82	35,03	6°	— ****	—	+ 1,07
	**	62,70	28,50	34,80	6°	—	—	+ 0,18
Isoamylalkohol-Wasser	*	25,92	23,56	5,00	52,5°	9,7°	— 0,12	+ 0,35
Heptylalkohol- „	*	28,53	26,48	7,95	66,9°	16,2°	+ 0,09	+ 0,02
Kaprylsäure- „	***	—	28,80	8,20	69,2°	15,4°	— 0,01	—

* W. Harkins, ZS. f. phys. Chem. **139**, 672, 1929.
** W. Harkins, 5-th Coll. Symp. Monogr. S. 43, 1927.
*** W. Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 355, 1917.
**** Bei Benzol wurde β nicht gemessen, sondern aus der Gleichung $\sigma_0' \sin\beta - \sigma_{w_0} \sin\alpha = 0$ berechnet.

Die in den beiden letzten Spalten stehenden Größen müssen nach dem N. S. gleich Null sein. In der letzten Spalte sind die Abweichungen etwas größer als bei der oben erwähnten Messungsgenauigkeit zu erwarten war. Das hat wahrscheinlich in einer kleinen Unkorrektheit der σ'_w-Werte seinen Grund, da die genaue Bestimmung von σ'_w große Schwierigkeiten bietet. Mir scheint, daß man gerade in den Winkelmessungen das einfachste und sicherste Mittel zur Lösung dieser Aufgabe besitzt.

Moskau, Kolloidchemisches Laboratorium der Moskauer Technischen Hochschule.

Berichtigung

zu der Arbeit: Zur Quantentheorie der chemischen Kräfte*.

Von M. Born in Göttingen.

Auf den S. 731, 732 werden für die Permutationen abwechselnd die Zeichen P und Q gebraucht, wodurch das Verständnis erschwert wird; es handelt sich um ein Versehen des Verfassers bei der Korrektur. Man setze überall P statt Q.

---

* ZS. f. Phys. **64**, 729, 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Über die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung.

Von **L. S. Ornstein** und **J. Rekveld** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Oktober 1930.)

Eine Arbeit von S. C. Sirkar wird diskutiert, woraus sich ergibt, daß seine Messungen der Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung als ungenau anzusehen sind und daß an unsere Messungen keine Korrektion für die Absorption angebracht zu werden braucht.

Kürzlich ist eine Arbeit von S. C. Sirkar erschienen unter der Überschrift „On the Intensities of the lines in Raman Spectra"*. Verfasser berichtet darin über die Frequenzabhängigkeit der Intensitäten von Ramanlinien, gemessen an CCl_4, und kommt dabei zu Resultaten, die von den unserigen abweichen**. Verfasser behauptet, daß diese Unstimmigkeit dadurch zu erklären wäre, daß wir unsererseits den Einfluß der Absorption vernachlässigt hätten. Wir möchten diesbezüglich einige Bemerkungen veröffentlichen.

Die von Sirkar verwendete Methode hat schon Daure*** verwendet, um das Rayleighsche Gesetz der vierten Potenz an gestreuten Ramanlinien bei CCl_4 zu prüfen. Wir haben in unserer Arbeit**** schon Bedenken gegen diese Methode geäußert und möchten deshalb hier nicht näher auf die Kritik eingehen. Für die Intensitätsmessung wird das Verfahren von Merton und Michelson† benutzt, modifiziert in der Hinsicht, daß für ultraviolette Messungen ein Platin-Quarzkeil verwendet wird. Die anregenden Quecksilberlinien haben die Wellenlängen 4358, 4047 und 3132 Å. Sirkar findet nun, daß die von $\lambda = 4047$ angeregten Ramanlinien um das 1,17fache stärker sind als aus dem Gesetz der vierten Potenz folgen

---

* Indian Journ. of Phys. **5**, 159, 1930, Nr. 2.
** L. S. Ornstein u. J. Rekveld, ZS. f. Phys. **61**, 593, 1930.
*** M. Daure, C. R. **187**, 826, 1928; M. Daure, Thèses. Paris 1929.
**** L. S. Ornstein u. J. Rekveld, ZS. f. Phys. **61**, 593, 1930.
† M. Merton und M. Micholson, Phil. Trans. (A) **217**, 237, 1917.

würde. Diese Abweichung von unseren Daten meint er durch die Tatsache erklären zu können, daß wir eine schwache Absorption von CCl_4 an dieser Stelle unberücksichtigt gelassen haben. Dazu möchten wir folgendes bemerken.

Erstens steht die Genauigkeit der mittels oben genannten Verfahrens ausgeführten Intensitätsmessungen beträchtlich gegen die Resultate zurück, welche nach der Utrechter Methode erhalten sind; deswegen kann die wiederholte Messung Sirkars keinen wesentlichen Fortschritt bedeuten. Weiter aber scheint es dem Verfasser entgangen zu sein, daß wir hinsichtlich der Frage, ob Absorption vorhanden ist, ausdrücklich gefunden haben, daß eine 2,5 cm dicke Schicht keinen innerhalb der Fehlergrenzen liegenden Einfluß erkennen läßt*.

Dieser Befund berechtigt uns, wie wir zeigen möchten, vollständig jede Absorptionskorrektion außer Betracht zu lassen. Sirkar ist nämlich der Meinung, daß jedes Volumenelement des Woodschen Gefäßes, womit die Messungen erfolgen, den gleichen Beitrag zur Gesamtintensität geben müsse, und daß demzufolge bei einem l cm langen Rohr auch wegen l cm Absorption korrigiert werden müßte. Diese Voraussetzung bildet nämlich die Grundlage für die Berechnung der Absorption, wobei er bemerkt: Es sei I_0 die Intensität für die Längeneinheit des Rohres und β der Absorptionskoeffizient, dann gelangt in den Spektrographen eine Intensität $I = I_0 \int_0^l e^{-\beta x} dx$, wenn l die bestrahlte Rohrlänge bedeutet. Indem er nun l variiert, findet er nach dieser im Prinzip ganz falschen Methode für β bei 4047 den Wert 0,0455.

Die Sache liegt aber, da hier ein Emissionsgefäß und kein Absorptionsrohr in Frage kommt, ganz anders.

Bildet man das flache Fenster des Woodschen Gefäßes scharf auf den Spalt des Spektrographen ab, wie er und wir es gemacht haben, so ist für die Intensität irgendeines Volumenelements des Rohres der Öffnungswinkel maßgebend, der von den Strahlen gebildet wird, welche vom Bildpunkt dieses Elementes ausgehen, insoweit diese Strahlen mit Berücksichtigung von Spaltweite und -höhe auf die Kollimatorlinse des Spektrographen gelangen. Dieser Öffnungswinkel ist natürlich stark von der Entfernung des betrachteten Rohrpunktes vom Fenster und weiter vom gesamten optischen System abhängig, welches die Linien auf die photographische Platte abbildet.

* l. c. S. 594 und 595.

Um diese Erscheinung klar zutage treten zu lassen, haben wir eine Kurve gezeichnet, welche die Öffnungswinkel (ω) als Funktion der Entfernung (x) eines Punktes auf der Rohrachse vom Fenster unter den folgenden bei den Versuchen auftretenden Verhältnissen darstellt:

a) Die Linse, welche das Fenster auf den Spektrographenspalt abbildet, hat eine Brennweite $f_1 = 25$ cm und einen Durchmesser $d_1 = 4$ cm, die Vergrößerung beträgt 1 : 1.

b) Die Kollimatorlinse des Spektrographen hat eine Brennweite $f_2 = 50$ cm und einen Durchmesser $d_2 = 4$ cm.

c) Die Spaltweite beträgt 0,05 cm, die Spalthöhe 0,8 cm.

d) Das Rohr hat eine Länge von 20 cm (siehe Fig. 1).

Ohne komplizierte Rechnung sieht man hieraus mittels graphischer Integration sofort, daß die dem Fenster benachbarten 2,5 cm des Rohres schon die Hälfte der Gesamtintensität im Spektrographen liefern. Es kann also keine Rede davon sein, ohne weiteres eine Absorptionsmessung ausführen zu wollen, indem man die Rohrlänge variiert. Die diesbezüglichen Resultate in der Sirkarschen Arbeit sind also ganz bestimmt unrichtig.

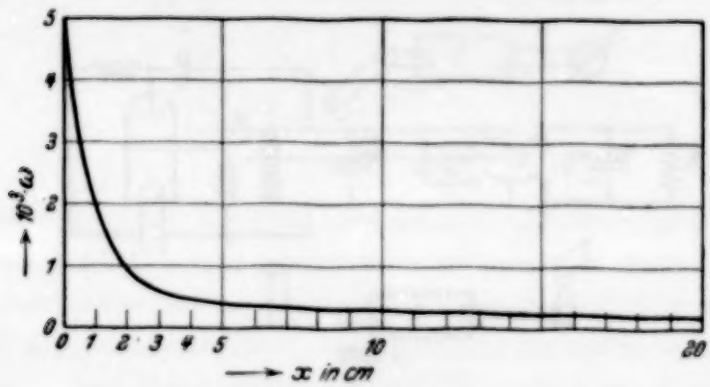


Fig. 1.

Eine Absorption besteht dann auch in Wirklichkeit nicht. Wir haben uns davon überzeugt, indem wir für eine Schicht von 8 cm Länge die Absorption jetzt mit Hilfe von direkten thermoelektrischen Messungen mittels eines Monochromators nochmals untersucht haben.

Es ist auf Grund des Gesagten wohl klar, daß eine Korrektur für die Absorption bei unseren Messungen nicht in Frage kommt und daß die Richtigkeit unserer Daten jedenfalls aufrecht erhalten werden kann.

Man kann noch bemerken, daß, wenn man das von uns benutzte Verfahren anwendet und das Intensitätsverhältnis (ν) von Ramanlinien und eingestrahlten Hg-Linien aus den von Sirkar angegebenen Daten be-

rechnet, indem man keine Korrektur für Absorption an sie anbringt, man zu folgenden Resultaten kommt:

Hg-Linie Å	V	ν^4 (Wellenzahl)
4358	1,39	$27{,}6 \cdot 10^{12}$
4047	1,71	$37{,}2 \cdot 10^{12}$

Daraus ergibt sich $\frac{V_1}{V_2} = 0{,}81$ und $\left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^4 = 0{,}74$. Man könnte vielleicht hieraus angesichts der relativ nicht zu großen Genauigkeit auf ein Bestehen des vierten Potenzgesetzes schließen. Wir möchten aber unseren Angaben, wobei für jede anregende Frequenz sechs (anstatt einer) Ramanlinien benutzt worden sind, und die außerdem nach einer einwandfreien Methode gemessen sind, größeren Wert beilegen.

Unserer Meinung nach ergeben unsere Messungen ein nicht von Sirkar widerlegtes Resultat für das gestellte Problem. Über die tatsächlichen Verhältnisse, die eintreten, wenn wirklich Absorption vorliegt, werden wir in kurzer Zeit berichten.

Eine Schwebungsmethode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **W. Graffunder** und **R. Weber** in Frankfurt a. M.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1930.)

Die bisher gebräuchliche Überlagerungsmethode ist nur einwandfrei für gut isolierende Dielektrika. Durch eine Leitfähigkeitskompensation mit Hilfe parallel geschalteter Elektronenröhren gelingt es, sie auch für leitende Flüssigkeiten verwendbar zu machen.

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten und Gasen ist häufig die bekannte Überlagerungsmethode, wie sie Herweg* und Preuner und Pungs** angegeben hatten, benutzt worden. Ihre Anwendbarkeit ist aber auf die Untersuchung solcher Substanzen beschränkt, die keine Dämpfung des Schwingungskreises durch Leitfähigkeit oder dielektrische Verluste bewirken. Wird dagegen die Methode auf

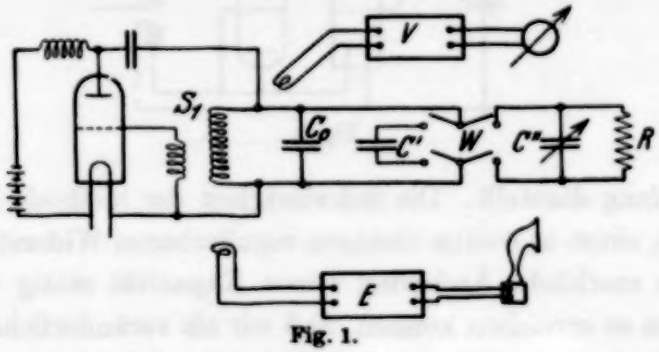


Fig. 1.

Substanzen mit derartiger Dämpfung angewendet, so kann die Frequenz des rückgekoppelten Schwingungskreises wesentlich von derjenigen abweichen, die sich bei gleicher Selbstinduktion und Kapazität, aber ohne Dämpfung, einstellen würde. Messungen mit der Schwebungsmethode müssen daher in solchen Fällen notwendig zu falschen Ergebnissen führen.

Wir haben versucht, diesen Fehler zu vermeiden und die Methode auch für Substanzen mit größerer Leitfähigkeit brauchbar zu gestalten. Die Schaltung ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Sie besteht wie üblich aus einem rückgekoppelten Röhrensender S_1, dessen Schwingungen sich

* J. Herweg, ZS. f. Phys. **3**, 36, 1920.
** G. Preuner und L. Pungs. Phys. ZS. **20**, 543, 1919.

denen eines zweiten Senders überlagern. Sie werden dann mit einem Audion gleichgerichtet und schließlich verstärkt. Als Überlagerungsgerät, Audion und Verstärker benutzten wir mit gutem Erfolg einen modernen Netzanschlußempfänger. Er ist in der schematischen Schaltungsskizze mit E bezeichnet. Die Kapazität des Senders besteht aus einem Kondensator C_0, dem mittels der Wippe W entweder der Versuchskondensator C', der die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, oder der Meßkondensator C'' parallel geschaltet werden kann.

Die Fehler, die durch die verschiedene Dämpfung auf beiden Seiten der Wippe entstehen, können nun dadurch vermieden werden, daß dem verlustfreien Meßkondensator C'' ein derartiger Ableitwiderstand R parallel geschaltet wird, daß der Schwingungskreis bei beiden Wippenstellungen genau die gleiche Dämpfung zeigt. Diese Einstellung auf gleiche Dämpfung geschieht durch die Beobachtung des Röhrenvoltmeters V, dessen Ausschlag ein Maß für die Amplitude der Schwingungen und damit

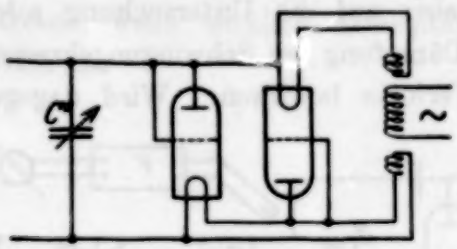


Fig. 2.

für die Dämpfung darstellt. Die Schwierigkeit der Methode besteht hauptsächlich darin, einen in weiten Grenzen regulierbaren Widerstand zu finden, der sich ohne merkliche Änderung seiner Kapazität stetig variieren läßt. Wir haben dies so erreichen können, daß wir als veränderlichen Widerstand zwei nach Fig. 2 geschaltete Elektronenröhren benutzten. Die eine der beiden Röhren läßt Strom in der einen, die andere in der anderen Richtung hindurch, so daß man durch Änderung der Heizung der beiden Röhren den Strom, der bei Anlegen einer Wechselspannung durch sie hindurchgeht, verändern kann. Das System dieser einander entgegengeschalteten Röhren wirkt also als regulierbar-veränderlicher Widerstand. Die Heizung beider Röhren geschieht mit Wechselstrom durch einen gemeinsamen Heiztransformator mit geringer Kapazität zwischen Primär- und Sekundärspule. Die Kapazität ändert sich nicht, wenn die Regulierung der Heizung primärseitig erfolgt. Nicht jede Röhrentype läßt sich für diesen Zweck verwenden. Voraussetzung ist die Benutzung von zwei Röhren mit möglichst gleicher Kennlinie, die keinen sehr ausgesprochenen Sättigungscharakter

haben soll. Auch darf durch die Temperaturausdehnung des Heizfadens keine Kapazitätsänderung entstehen. Am besten bewährten sich bis jetzt Röhren mit indirekt geheizter Kathode der Type REN 2204 und REN 1104 von Telefunken.

Versuche, die Röhrenkombination durch einen temperatur-variablen Leiter zu ersetzen, sind noch nicht abgeschlossen.

Mit der beschriebenen Anordnung gelingt es, die Dämpfung des Meßkondensators gleich der des Flüssigkeitskondensators zu machen. Der Parallelwiderstand R, den die Röhrenkombination darstellt, ändert sich dabei bis herab zu etwa 1000 Ω. Erst bei noch geringerem Widerstand des Dielektrikums setzen die Schwingungen in S_1 aus.

Die Methode wird von uns gegenwärtig zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen und anderen wässerigen Lösungen benutzt. In der demnächst erscheinenden Arbeit werden wir auf die Schwierigkeiten, die sich der Durchführung der beschriebenen Methode entgegenstellen, und die experimentelle Prüfung ihrer Genauigkeit näher eingehen.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut, 3. Oktober 1930.

Sender für ultrakurze Wellen.

Von **Werner Kroebel** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Oktober 1930.)

Es wird eine Sendeanordnung für kurze ungedämpfte Wellen (λ etwa 10 bis 20 cm) beschrieben. Der Sender läßt sich in einfacher Weise auf eine beliebige Wellenlänge abstimmen.

In einer Arbeit „Über das Problem der Schwingungserzeugung in Elektronenröhren mit positivem Gitter"* beschrieb der Verfasser einen Sender für kurze ungedämpfte Wellen, wie er hauptsächlich für Absorptionsuntersuchungen in diesem Spektralbereich in Frage kommt.

Die Sendeanordnung ist in der Fig. 1 in schematischer Darstellung wiedergegeben. *R* ist der Kurzwellengenerator mit dem Glühfaden *F*, dem Gitter *G* und der Anode *An*. Die Zuführungen zur Anode und zum Gitter waren durch mit gutem Kontakt ineinander verschiebbare Kupferröhren *La* und *Lg* verlängert. An den Enden von *La* und *Lg* befand sich eine aus zwei Platten bestehende Kapazität *C* ohne Glimmerzwischenschicht, deren Lage in der Fig. 1 richtig wiedergegeben ist. Bei *A* und *B* war ein

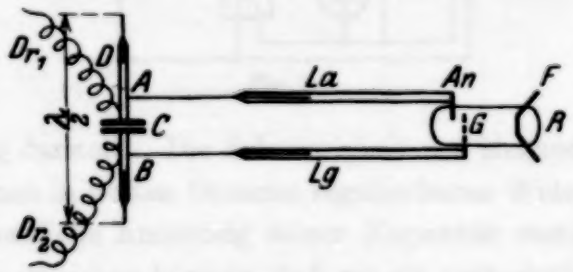


Fig. 1.

Dipol *D* von der Gesamtlänge $\lambda/2$ angebracht und bestand ebenfalls wie die *La*-*Lg*-Drähte aus ineinander verschiebbaren Kupferröhren. An der Kapazität *C* erfolgte durch zwei Drosselspulen Dr_1 und Dr_2 die Spannungs- und Stromzuführung von der Batterie. Die Größe der wirksamen Kapazität wurde so bemessen, daß sie für die jeweils auszusendenden Schwingungsfrequenzen unendlich groß war.

Bei dieser Anordnung zeigen sich jedoch für bestimmte Einstellungen der Anoden- und Gitterdrähte *La*—*Lg* auf Schwingungen, die die Röhre generiert, daß der Dipol nicht genau mit einem Spannungsknoten an der Kapazität schwingt. Der Dipol schwingt also nicht immer in solcher Art,

* W. Kroebel, ZS. f. Phys. **61**, 239, 1930.

in der er mit maximaler Intensität strahlt. Durch Verstellen der Dipollänge auf der einen oder anderen Seite von der Kapazität kann man diesen Umstand etwas korrigieren. Die Gründe für dieses Verhalten der elektromagnetischen Schwingungen des Dipols sind darin zu suchen, daß die Enden *A* und *B* der *La*- und *Lg*-Drähte nicht unmittelbar an der Kapazität *C* liegen, sondern einige Millimeter davon entfernt sind. Bei einer Gesamtdipollänge von nur 5 bis 10 cm ruft das schon eine Störung der Dipolschwingungen hervor. Die Entfernung von *A* und *B* nach den freien Enden des Dipols entspricht dann nicht der Zeit, die die Schwingung braucht, um genau um eine Wegstrecke von $\lambda/4$ Wellenlänge fortzuschreiten, eine Bedingung, die erfüllt sein muß, wenn auf dem Gesamtdrahtsystem eine Störung der Schwingungen durch Übereinanderlagerung vermieden werden soll. Die durch diesen Umstand hervorgerufene Störung der Dipolschwingung tritt daher auch um so mehr hervor, je kleiner die Wellenlänge ist, je kleiner also die Gesamtlänge des Dipols gewählt werden muß.

Man kann die eben aufgestellte Schwierigkeit leicht umgehen, indem man eine Sendeanordnung entwirft, wie sie Fig. 2 zeigt. Die Kapazität *C* ist ganz fortgefallen und der Dipol wird mit je $\lambda/4$ Länge an die Enden *A* und *B* von *La* und *Lg* angesetzt. Hierbei macht nur die Wahl der Anschlußstelle für die Anoden- und Gitterspannung Schwierigkeiten, da diese am Spannungsknoten der Schwingung erfolgen muß. Diese Knoten befinden sich nur dann auf genau gegenüberliegenden Stellen von *La* und *Lg*, wenn die Länge von *La* und *Lg* genau einer Resonanzstellung des die Schwingungsfrequenz bestimmenden Gitterkreises entspricht. Außerdem dürfen auf dem *La*—*Lg*-System keine Kanten sein, an denen eine teilweise Reflexion der Wellen stattfindet, wodurch eine Störung der Schwingungen auf dem Drahtsystem resultiert, die sich ziemlich stark auf die Dipolschwingungen auswirkt. Das zweckmäßigste ist daher, bei dieser Anordnung das gesamte Drahtsystem aus einem Stück auszuführen und die Zuführungsdrosseln D_1 und D_2 durch dünne Drähte, die in einem kleinen Loche an *La*—*Lg* befestigt werden, zu verbinden. Auf diese Weise kann man erreichen, daß der Dipol mit einem Spannungsknoten bei *A* und *B* schwingt (siehe Fig. 2) und mit maximaler Intensität strahlt.

Die in Fig. 2 dargestellte Anordnung hat aber einen Nachteil, der in ihrer Unveränderlichkeit besteht. Man muß für jede Wellenlänge ein neues Drahtsystem anfertigen, was bei vielen Untersuchungen sehr zeitraubend ist. Durch eine andere Anordnung, wie sie in der Fig. 3 schematisch dargestellt ist, wird diese Schwierigkeit behoben. An den Enden *A* und *B* von *La* und *Lg* wird wieder eine Kapazität angebracht mit dem Unter-

schied, daß die Kapazität aus zwei halbkreisförmigen Scheiben besteht, deren andere Hälften im rechten Winkel umgebogen sind. Zwischen den Scheiben befindet sich Luft, um dielektrische Verluste zu vermeiden. Die umgewendeten Hälften wurden bei A und B an die Anoden- und Gitterdrähte angelötet. Das ganze System Anode—A—B—Gitter ist dann ein durch Reflexionsscheiben R_1 und R_2 abgeschlossenes Lecherdrahtsystem. Die Größe der Kapazität ist so gewählt, daß sie für Wellen von der Wellenlänge 10 bis 20 cm ∞ bis 5000 bis 10000 cm beträgt. Das wird

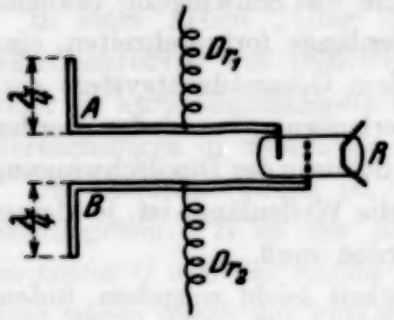


Fig. 2.

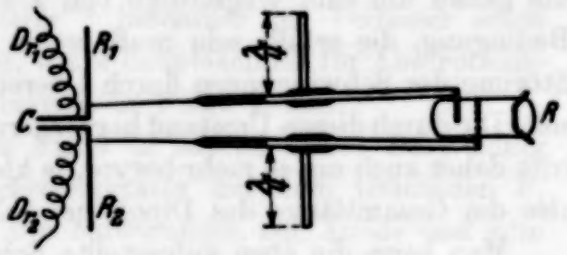


Fig. 3.

erreicht, indem die Größe der Halbplatten so gewählt wird, daß das Verhältnis der Besselschen Funktionen J_1/J_0 in der Formel über die wirksame Kapazität C_w

$$C_w = \frac{\pi \cdot R^2}{d} \frac{2}{R \cdot \frac{w}{a}} \frac{J_1\left(\frac{w}{a} \cdot R\right)}{J_0\left(\frac{w}{a} \cdot R\right)}$$

für $\lambda = 20$ cm etwa 0,75 und der Abstand der beiden Halbplatten etwa 0,05 bis 0,1 mm beträgt. Für eine Wellenlänge von 10 cm und eine Plattenfläche von etwa 45 cm² ist dann die Kapazität unendlich groß. Für $\lambda = 20$ cm hat dieselbe Kapazität 5000 bis 10000 cm. Das ist eine so große Kapazität, daß sich für kurze Wellen (λ etwa 10 bis 20 cm) an der Kapazität C stets ein Spannungsknoten befindet. Ordnet man noch die *La*—*Lg*-Drähte so an, daß sie nach der Kapazität hin ein wenig zusammenlaufen, wie es Fig. 3 zeigt, dann findet man auf dem Lechersystem die Spannungsknoten der Schwingung an einander gegenüberliegenden Stellen. An diesen Stellen wird auf, *La*—*Lg* verschiebbar, je ein Dipol von $\lambda/4$ Länge angebracht. Diese Stellen lassen sich leicht auffinden, indem man nacheinander die $\lambda/4$ Ansatzdrähte auf *La* und *Lg* so verschiebt, daß die Intensität der Strahlung ein Maximum erreicht. Sorgt man ferner an den Übergangsstellen des einen Rohres auf das andere für guten Kontakt, dann

stören die teilweisen Reflexionen der Wellen an diesen Punkten die Dipolschwingungen nicht mehr merklich, weil die Energie, die an diesen Kontaktstellen durch die Unebenheit des Übergangs reflektiert wird, klein ist gegen die Energie, die an den Reflexionsscheiben R_1 und R_2 bei A und B zurückgeworfen wird. Die Einstellung auf eine bestimmte Wellenlänge, die die Kurzwellenröhre zu generieren vermag, ist infolge der bei dieser Anordnung ohne merkliche Verluste möglichen Verwendung von ineinander verschiebbaren Kupferröhren außerordentlich einfach. Bei einem Abstand von 2 m von dieser Sendeanordnung und einer Dipoleinstellung auf $\lambda = 18$ cm konnten mit linearem Resonator mit Detektor und Spiegelgalvanometer (innerer Widerstand 55 Ω; 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand $= 10^{-7}$ Amp.) bei 3 m Skalenabstand Ausschläge von 3 bis 4 m erzielt werden. Als Generator diente dabei eine russische R 5-Röhre, die so belastet war, daß der Gitterstrom etwa 12 mA ausmachte.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut.

Zur Frage nach der Existenz einer Abkling- oder Verweilzeit bei der Lichtemission.

Von **Hans Th. Wolff** in Dresden.

(Eingegangen am 2. Oktober 1930.)

Es wird darauf hingewiesen, daß die experimentellen Erfahrungen die Annahme einer Abklingzeit nahelegen, hingegen nicht zur Vorstellung einer Verweilzeit nötigen. Ein Kanalstrahlenversuch wird vorgeschlagen, dessen positives Ergebnis das Vorhandensein einer Abklingzeit beweisen würde, sowie ein anderer, der festzustellen gestattet, ob ein Atom bzw. Molekül zur Aufnahme eines Quants von Strahlungsenergie eine nicht verschwindend kurze Zeit benötigt.

E. Gaviola* gibt in einer Veröffentlichung einen interessanten Überblick über experimentelle Erfahrungen, welche zugunsten einer Abklingzeit, und derjenigen, welche für eine Verweilzeit der Licht emittierenden Atome bzw. Moleküle sprechen. Er kommt zu dem Schluß, daß weder die Annahme einer Abkling- noch die einer Verweilzeit allen Versuchsergebnissen gerecht wird. Daß die beiden Zeiten auch nicht gleichzeitig vorhanden sein können, hat W. Wien** an Kanalstrahlen gezeigt. Als Ausweg aus der vorliegenden Schwierigkeit schlägt Gaviola die Hypothese einer „ausschließenden Dualität" vor, indem er den Standpunkt von W. Wien (l. c. S. 123) annimmt: „Abklingzeit und Verweilzeit sind daher nur als verschiedene Darstellungen desselben Vorgangs zu betrachten". Dieser Satz gilt für die von Wien untersuchten Kanalstrahlen, darf aber nicht auf Vorgänge angewandt werden, die durch eine der genannten Zeiten nicht erklärt werden können. Wenn die beiden in Rede stehenden Darstellungsweisen wirklich gleichwertig wären, wie es der Standpunkt der „ausschließenden Dualität" verlangt, müßten sie auf jeden einzelnen Vorgang anwendbar sein. Im folgenden soll dargelegt werden, daß die Hypothese einer bestehenden Dualität wohl durch Annahme einer Abklingzeit vermieden werden kann, indem diese sich auf Grund der Erfahrungstatsachen als notwendig und hinreichend erweisen dürfte.

Sämtliche Interferenzversuche und die von R. W. Wood*** an Quecksilberdampf beobachtete reguläre Reflexion, welche Gaviola erwähnt, sind ohne die Vorstellung von Lichtwellen kaum erklärbar. Daß letztere

---

* E. Gaviola, ZS. f. Phys. **58**, 651, 1929.

** W. Wien, Ann. d. Phys. **76**, 109, 1925.

*** R. W. Wood, Phil. Mag. **18**, 187, 1909; **23**, 689, 1912; Phys. ZS. **10**, 425, 1909; **13**, 353, 1912; R. W. Wood u. M. Kimura, Phil. Mag. **32**, 329, 1916.

als virtuelle Führungswellen von korpuskularen Energiequanten aufgefaßt werden, steht nach Gaviola (l. c. S. 656) mit dem Prinzip der Erhaltung von Energie und Impuls in Widerspruch. Die Voraussetzung der Existenz von Lichtwellen führt nun aber mit Notwendigkeit zur Einführung einer Abklingzeit.

Es soll nun gezeigt werden, daß die Annahme einer Abklingzeit auch in den Fällen, welche nach Gaviola für eine Verweilzeit sprechen, sich als hinreichend erweist. Der genannte Autor erwähnt zunächst die Möglichkeit der schrittweisen Anregung von Quecksilberdampf bei den Versuchen von Füchtbauer* und von Wood**. Nachdem ein Atom ein gewisses Energieniveau erreicht hat, nimmt es bei dem nun erfolgenden zweiten Schritt der Anregung ein weiteres Quant auf. Es ist hierbei nicht erforderlich, daß das Atom eine endliche Zeit im genannten Niveau verweilt, vielmehr kann sofort nach dessen Erreichen die erneute Absorption auffallenden Lichtes eintreten, wenn letzterem im Einklang mit der Vorstellung einer Abklingzeit Wellennatur zugeschrieben wird.

Übrigens dürfte die Verweilzeit eines Atoms in einem angeregten Zustande nicht exakt gleich Null sein, vielmehr wird wohl nur eine sehr geringe Stabilität vorliegen, derart, daß die Verweilzeit kleiner als 1% der Abklingzeit ist (W. Wien, l. c.). Es ist anzunehmen, daß die Ausstrahlung einsetzt, wenn eine zufällige Konstellation der Elektronen des Atoms eingetreten ist, welche jene Stabilität aufhebt. Somit dürfte eine Ähnlichkeit mit dem radioaktiven Zerfall vorliegen. Eine größere Stabilität besteht beim metastabilen Zustand angeregter Atome, der im allgemeinen nur durch äußere Einflüsse gestört werden kann***.

Etwas näheres Eingehen erfordert der Vorgang, daß angeregte Moleküle (bzw. Atome) durch den Stoß anderer Moleküle beeinflußt werden (Störung der Resonanzstrahlung durch Zusammenstöße)****. Man könnte annehmen, daß hierbei die Moleküle eine gewisse Zeit im angeregten Zustand verweilen müssen, bis der Stoß erfolgt. Diese Vorstellung ist mit der in vorliegender Notiz vertretenen Anschauung vereinbar, wofern es genügt, eine Verweilzeit vorauszusetzen, welche gegenüber der Abklingzeit hinreichend klein ist. Betrachten wir den Fall eines Gases von Atmosphärendruck. Die Molekulargeschwindigkeit setzen wir gleich $5 \cdot 10^4\,\mathrm{cm \cdot sec^{-1}}$ und die mittlere freie Weglänge 10^{-5} cm. Dann beträgt die Zeit zwischen

---

* Chr. Füchtbauer, A. Kröner u. G. Joos, Phys. ZS. **21**, 635, 1920.
** Siehe z. B. R. W. Wood, Phil. Mag. **4**, 466, 1927.
*** Siehe Handb. d. Physik XXIII, S. 740.
**** Siehe ebenda, S. 509.

zwei Zusammenstößen im Durchschnitt $2 \cdot 10^{-10}$ sec. Die Abklingzeit (Abklingung auf e^{-1}) ist etwa gleich $2 \cdot 10^{-8}$ sec. Es genügt somit, wenn die Verweilzeit 1% von der Abklingzeit ist. Der hier benutzten Weglänge liegen die gaskinetischen Moleküldurchmesser zugrunde; für die von uns betrachteten Stöße dürften aber viel größere Durchmesser wirksam sein. Die Stoßzahl in einem Gasgemisch ist durch den Ausdruck

$$\sqrt{2}\, n_1 \pi s_{11}^2 \bar{c}_1 + n_2 \pi s_{12}^2 \sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}$$

gegeben* (n_1, n_2 Moleküle in 1 cm^3, c_1, c_2 Geschwindigkeiten, s_{12} Summe der Molekülradien). Somit ist wohl auch der Einfluß von Gasen verständlich, die geringeren Druck als die Atmosphäre besitzen. Ferner ist es nicht ausgeschlossen, daß die Stöße auch auf Moleküle wirken, deren Abklingung bereits begonnen hat. Schließlich ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Verweilzeiten von wesentlich verschiedener Größe sind.

Das Vorhandensein einer Abklingzeit könnte vielleicht durch folgenden Versuch sichergestellt werden: Einen Kanalstrahl, dessen Lichtemission in einem hohen Vakuum bereits um einen gewissen Prozentsatz abgeklungen ist, beschießt man mit Elektronen, deren Energie zur Anregung einer bestimmten im Kanalstrahlenlicht enthaltenen Spektrallinie nicht ausreichen würde. Es besteht nun die Möglichkeit, daß die getroffenen Kanalstrahlatome auf das Ausgangsenergieniveau der betreffenden Linie zurückgebracht werden, so daß die Lichtaussendung des Kanalstrahls hinter der bestrahlten Strecke für die betrachtete Linie verstärkt ist. Würde nur eine Verweilzeit vorliegen, so könnte dieser Erfolg nicht eintreten. Ein negativer Ausfall des Versuchs würde allerdings keineswegs mit Bestimmtheit gegen die Existenz einer Abklingzeit sprechen, denn es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ein Atom, welches sich nicht in einem quantenmäßig erlaubten Zustand befindet, zur Aufnahme von Energie (außer Translationsenergie) nicht befähigt ist, eventuell auch beim Stoß die noch auszustrahlende Energie momentan abgibt. Durch einen Kontrollversuch wäre festzustellen, ob die Anzahl der Zusammenstöße zur Erzeugung der erwarteten Wirkung genügen könnte. Jener würde darin bestehen, daß man Elektronen auf den Kanalstrahl auftreffen ließe, welche hinreichende Energie zur Anregung der ins Auge gefaßten Spektrallinie besitzen.

Die Annahme einer Abklingzeit ist notwendig mit der Vorstellung verknüpft, daß die Aufnahme eines Quants Strahlungsenergie von einem Atom bzw. Molekül nicht momentan vollzogen wird, da sonst letztere

* Handb. der Experimentalphysik 8 [2], 618.

korpuskulare Beschaffenheit haben müßte. Es folgt, daß ein Atom, welches nicht genügend lange Zeit von Wellenstrahlung getroffen wird, nicht von einem Energieniveau zu dem in Betracht kommenden höheren übergehen kann. Diese Überlegung ließe sich experimentell prüfen, indem man einen Kanalstrahl, dessen Lichtaussendung in höchstem Vakuum möglichst vollständig abgeklungen ist, auf verschieden langen Strecken seines Weges mit Licht von einer Wellenlänge bestrahlt, die sich in seinem Emissionsspektrum vorfindet. Es ist festzustellen, ob der Kanalstrahl hinter der beleuchteten Strecke die benutzte Spektrallinie aussendet. So könnte man vielleicht die Zeit messen, welche ein Atom zur Aufnahme eines Quants Strahlungsenergie benötigt.

Dresden, im September 1930.

Die Temperaturabhängigkeit des Emissionsvermögens für die Strahlung eines schwarzen Körpers.

Von **A. Press** in New York.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juli 1930.)

Das gewöhnliche Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz hat die Form:

$$u = \sigma t^4, \tag{1}$$

wo u die Dichte der Strahlungsenergie, wie sie von einem Bolometer oder einem derartigen Instrument aufgefangen wird, und t die Temperatur der Strahlungsquelle bedeuten. In der Pyrometrie ist jedoch bekannt, daß man ein so einfaches Gesetz, wie (1) es darstellt, nicht genau erhält. Der Exponent von t liegt in vielen Fällen zwischen 4 und 6, und außerdem wird die Gültigkeit des Ausdrucks durch die „Öffnung" oder Krümmung der strahlenden Oberfläche wesentlich beeinflußt. Um zu einer zutreffenderen Formel zu gelangen, betrachten wir ein Oberflächenelement dS, wie Fig. 1 es andeutet. Pro Sekunde wird Wärmeenergie im Betrage von

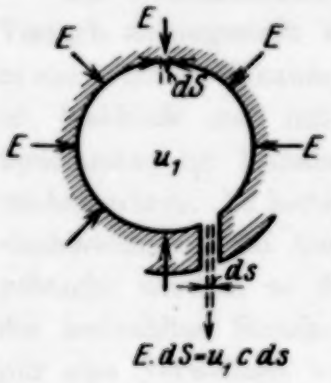


Fig. 1.

$$E\,dS \tag{2}$$

durch Strahlung der Umhüllung mitgeteilt werden, für die im Gleichgewicht eine gleich große Strahlungsmenge durch ein Element vom Querschnitt ds des daraufhin die Umhüllung verlassenden Strahlungsstromes hindurchgehen muß.

Innerhalb der Umhüllung wird das Medium (Dampf), das dem Oberflächenelement dS benachbart ist, eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit c_1 für strahlende Energie beibehalten. Es wird daher angenommen, daß am Ausgang, wo der entsprechende Querschnitt ds ist, dieselbe Fließgeschwindigkeit für die Energie vorhanden ist. Daher wird die Länge des Energiestroms in der Sekunde c_1 sein und wir können ein Volumen $c_1 ds$ zeichnen, dessen Energieinhalt gleich dem Beitrag $E dS$ sein muß. Ist dann die Energiedichte des auftretenden Energiestromes u_1, so heißt das in der Tat, daß man berechtigt ist, zu schreiben:

$$\left.\begin{aligned} E \cdot dS &= c_1 \cdot ds \cdot u_1, \\ u_1 &= \frac{1}{c_1} \cdot \frac{dS}{ds} \cdot E. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Diese Gleichung (3) muß mit den Forderungen der Stefan-Boltzmannschen Gleichung (1) in Zusammenhang gebracht werden.

Man kann Gleichung (3) dadurch eine recht bedeutsame Form geben, daß man in sie den Begriff des Brechungsindex n einführt. Beachten wir, daß definitionsgemäß für die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten gilt:

$$n = \frac{c_0}{c_1}; \tag{4}$$

hier ist c_0 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in einem benachbarten, mit dem ersten in Berührung stehenden Medium. Durch Substitution wird aus unserer Formel:

$$u_1 = \frac{n}{c_0} \cdot \frac{dS}{ds} \cdot E. \tag{5}$$

Man kann den Brechungsindex oder besser die Geschwindigkeit c_1 als Funktion der Temperatur t und des Dampfdrucks des Mediums auffassen, das mit der strahlenden Oberfläche S in Berührung steht. Es folgt daher:

$$n = f(\varrho, t), \tag{6}$$

wo ϱ die Dampfdichte bedeutet. Gleichung (5) geht daher in die folgende über:

$$u_1 = \frac{f(\varrho, t)}{c_0} \cdot \frac{dS}{ds} \cdot E. \tag{7}$$

Man sieht, daß die spezifischen Eigenschaften des die strahlende Wand bildenden Körpers nicht in Erscheinung treten, außer wenn man annimmt, daß ein Dampfmedium den Hohlraum erfüllt. Wäre c_1 die Geschwindigkeit im freien Äther, so würde c_1 in Formel (3) der Lichtgeschwindigkeit entsprechen. Es kann jedoch wie in Fig. 2 vorkommen, daß die strahlende Energie vom ursprünglichen Medium in ein darauffolgendes zweites Medium übergeht, wobei immer noch das geometrische Oberflächenverhältnis dS/ds funktionell erhalten bleibt. Dann würde aus (3) für die betreffenden Energiedichten pro Volumeneinheit folgen müssen, daß

$$u_0 = \frac{1}{c_0} \frac{dS}{ds} E, \quad u_1 = \frac{1}{c_1} \frac{dS}{ds} E, \tag{8}$$

$$\frac{u_0}{u_1} = \frac{c_1}{c_0}, \qquad u_0 = \frac{c_1}{c_0} u_1. \tag{9}$$

Abgesehen von dem Einfluß des Dampfdrucks auf die Wände eines Bartollischen Zylinders (vgl. Fig. 3), kann man einen solchen Zylinder als in ein Gebiet getaucht denken, in dem die Dichte der strahlenden Energie u_1 ist. Man nimmt so an, daß alle Seiten bis auf eine für die

strahlende Energie undurchläßlich sind. Die elektromagnetischen Wellen werden bei ihrer *induktiven* Reflexion von Wand zu Wand einen Strahlungsdruck p_1 erzeugen, wobei aber jeder Strahl zu ein und derselben Zeit nur in einer einzigen Richtung wirksam sein kann. Da aber drei voneinander unabhängige Richtungen vorhanden sind, kann man sagen, daß die Komponente in Richtung der Normalen auf die Stempelwand das durch die Beziehung

$$\frac{dp}{du_1} = \frac{1}{3} \tag{10}$$

gegebene Gesetz befolgt. D. h. daß der Zuwachs dp des Druckes auf den Stempel proportional nur einem Drittel des Zuwachses du_1 der Strahlungs-

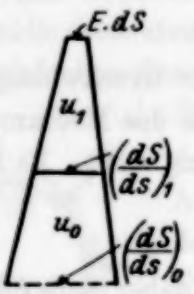


Fig. 2.

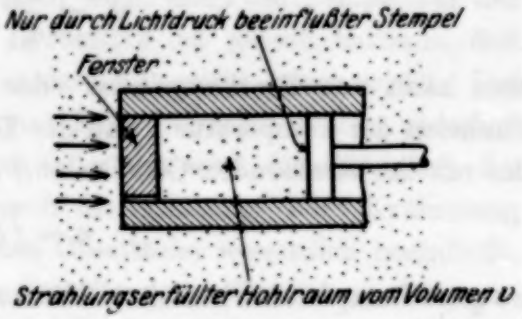


Fig. 3.

dichte pro Volumeneinheit wird. Durch Integration von (10) ergibt sich daher:

$$p = \tfrac{1}{3} u_1. \tag{11}$$

Da innerhalb des Zylindervolumens v ebenfalls die Energiedichte u_1 herrscht, folgt nur, daß der gesamte Energieinhalt

$$E = u_1 v \tag{12}$$

wird. Wenden wir nun thermodynamisch das Prinzip von der Erhaltung der Energie an, so haben wir:

$$dQ = dE + p dv = d(u_1 v) + p dv. \tag{13}$$

Diese letztere Gleichung besagt nicht nur entsprechend den Gleichungen (10) und (11), daß der Druck p eine Funktion von u_1 ist, sondern daß außerdem die Energiedichte u_1 selbst eine Funktion der Temperatur t des Dampfes ist, der den Bartollischen Zylinder umgibt und erfüllt. Auf diese Weise wird es möglich, die Annahme einer zugeordneten Temperatur t für die Energiedichte u des Äthers zu vermeiden.

Angesichts der Gleichungen (12) und (10) läßt sich Gleichung (13) nun folgendermaßen schreiben:

$$dQ = v du_1 + \tfrac{4}{3} u_1 \cdot dv. \tag{14}$$

Wählen wir die Temperatur t als klassischen integrierenden Faktor, so folgt für ein vollständiges Differential [wenn wir (14) auf beiden Seiten mit $1/t$ multiplizieren]:

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{v}{t}\right)_{u_1} = \frac{\partial}{\partial u_1}\left(\frac{4}{3}\frac{u_1}{t}\right)_v. \tag{15}$$

Jedoch wird in dem hier untersuchten Falle die Energiedichte u_1 vermittels des vorgesehenen Fensters immer aufrechterhalten bleiben, wenn auch der Stempel sich infolge des Strahlungsdruckes p bewegt und so eine Vergrößerung des Volumens v veranlaßt. Dies bedeutet, daß u_1 nicht als Volumenfunktion anzusehen ist. Aus (15) folgt dann:

$$\frac{1}{t} = \frac{4}{3}\left\{\frac{1}{t} - \frac{u_1}{t^2}\left(\frac{\partial t}{\partial u_1}\right)_v\right\},$$

$$\frac{\partial u_1}{u_1} = 4\frac{\partial t}{t},$$

$$u_1 = \sigma t^4. \tag{16}$$

Diese letztere Gleichung ist die Stefan-Boltzmannsche Beziehung. Beobachtungen sind allerdings in einer Umgebung, deren Energiedichte u_1 und deren Temperatur t ist, nicht gemacht. Der Beobachter und sein Instrument befinden sich für gewöhnlich in einem Medium, in dem die Energiedichte u_0 beträgt und die Temperatur von t verschieden ist. Kombinieren wir daher angesichts der Fig. 2 die beiden Bedingungsgleichungen (9) und (16), so findet sich:

$$u_0 = \frac{c_1}{c_0}\sigma t^4. \tag{17}$$

So findet sich nun, da der Brechungsindex n durch (4) definiert wird, durch Einführen dieser Gleichung in (17):

$$u_0 = \frac{\sigma}{n}t^4. \tag{18}$$

Da wir nun wissen, daß der Brechungsindex n für Dämpfe bei hohen Temperaturen, bezogen entweder auf den freien Äther oder auf den lufterfüllten Raum eines Beobachters, als Funktion der Temperatur (ebensogut wie des Dampfdrucks) dargestellt werden kann, wird sofort klar, warum der Exponent von t in Gleichung (18) in der Praxis verändert erscheint. Man darf nicht vergessen, daß die funktionelle Konstanz von dS/ds auch in der obigen Deutung und Anwendung noch geprüft werden muß. Die angenäherte allgemeine Formel für u_0 ist:

$$u_0 = \frac{c_1}{c}\left(\frac{dS}{ds}\right)_0 \cdot \left(\frac{ds}{dS}\right)_1 u. \tag{19}$$

Für den allgemeinen Fall folgt daher:

$$u_0 = \frac{\sigma}{n} \cdot \frac{\left(\frac{dS}{ds}\right)_0}{\left(\frac{dS}{ds}\right)_1} \cdot t^4. \tag{20}$$

In den beiden letzten Ausdrücken bezieht sich $\left(\frac{dS}{ds}\right)_1$ auf den Wert, den man praktisch bis zu der Stelle erhält, an der ein Wechsel des Mediums eintritt. Andererseits entspricht $\left(\frac{dS}{ds}\right)_0$ dem Verhältnis der Oberflächen, die den Trennungspunkt der Medien und den schließlichen Beobachtungspunkt kennzeichnen.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft.

Von **Kurt Müller** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1930.)

1. Es wird ein Photometer für die Resonanzlinie 2537 Å des Hg-Dampfes gebaut. 2. Das Photometer wird benutzt, um die Absorption der Resonanzlinie in Luft, die Hg-Dampf enthält, zu messen. Eine Apparatur zur Eichung der Absorption auf bekannten Hg-Gehalt der Luft wird ausgearbeitet. 3. Es wird gefunden, daß die Abweichungen vom Beerschen Gesetz für Hg-Dampfdrucke von 10^{-6} bis 10^{-3} mm unerheblich sind. 4. Ein Einfluß der Linienform auf die Absorption ist in den Messungen nur angedeutet. 5. Für praktische Messungen in atmosphärischer Luft wird bei einem Absorptionsrohr von 50 cm Länge die untere Meßgrenze zu $2\,\gamma$/cbm $= 2 \cdot 10^{-6}$ g/cbm gefunden.

Die Frage nach der Schädlichkeit des Quecksilberdampfgehaltes der Luft in geschlossenen Räumen und damit auch nach der Möglichkeit, den Hg-Gehalt der Luft nachzuweisen bzw. zu messen, ist in den letzten Jahren vor allem durch die Arbeiten von Stock* akut geworden. Denn wie dieser Forscher gezeigt hat, sind chronische Quecksilbervergiftungen sehr viel verbreiteter als man früher annahm. Die Hauptschwierigkeit des Problems liegt darin, daß auf die Dauer schon außerordentlich geringe Hg-Konzentrationen nachteilig auf die Gesundheit einwirken sollen. Der Sättigungsdampfdruck des Hg bei normaler Zimmertemperatur beträgt etwa $^1/_{1000}$ mm; das entspricht ungefähr 10 mg Quecksilber auf 1 cbm Luft, aber schon der 1000. Teil dieser Konzentration ist nach Stock in Räumen, in denen sich Menschen längere Zeit aufhalten, zu vermeiden, d. h. also 0,01 mg $= 10\,\gamma$/cbm**. — Um derartig kleine Hg-Dampfmengen in der Luft nachzuweisen, wurde nach Stocks Vorgang bis jetzt stets auf die Weise verfahren, daß mit Hilfe einer Pumpe etwa 0,3 cbm der zu untersuchenden Luft durch ein in flüssige Luft eintauchendes U-Rohr langsam während etwa 5 Stunden durchgesaugt wurde, wobei das in der Luft enthaltene Quecksilber sich an den Wänden kondensierte; die Menge des angesammelten Metalls wurde dann im Laboratorium nach den Methoden der quantitativen chemischen Mikroanalyse bestimmt. Das ganze Verfahren ist sehr mühsam und zeitraubend, es bedarf in dem Raum, dessen Luft geprüft werden soll, einer Pumpe, einer Gasuhr und größerer Quantitäten flüssiger Luft — allerdings läßt es sich auch bis auf fast beliebig kleine Hg-Konzentrationen hinab anwenden, Gehalte von 0,1 γ/cbm sind noch sicher nachzuweisen.

Im folgenden wird eine Methode beschrieben, die den hohen selektiven Absorptionskoeffizienten des Hg-Dampfes für das Licht der Hg-Resonanzlinie 2536,7 Å ausnutzt, um seinen Partialdruck in Luft zu bestimmen.

---

* A. Stock, ZS. f. angew. Chem. **39**, 466, 790, 1926; **41**, 546, 1928.

** $1\,\gamma = 0{,}001$ mg; im folgenden wird der Hg-Gehalt stets in γ/Kubikmeter angegeben.

Allgemeines. Die Linienbreite der Hg-Resonanzlinie 2537 ist nach den Messungen von Malinowski* in gesättigtem Dampf von Zimmertemperatur bei Abwesenheit fremder Gase gleich der theoretischen Dopplerbreite. Die bei Zusatz fremder Gase auftretende Verbreiterung bei kleineren Drucken läßt sich nach neueren Arbeiten** mit der Lorentzschen Stoßdämpfung erklären. Sie erreicht bei höheren Drucken ein Vielfaches der Dopplerbreite.

Bei Erhöhung des Hg-Dampfdruckes durch Steigern der Temperatur tritt eine größere Verbreiterung auf, als der Stoßdämpfung unter Einsetzung gaskinetischer Atomradien entsprechen würde, was man auf eine Art Resonanz beim Stoß gleichartiger Moleküle zurückführt***.

Die Absorptionslinie, mit der hier gearbeitet wird, ist vor allem durch den ersten Effekt stark verbreitert, da Quecksilberdampf in der Atmosphäre untersucht werden soll, der zweite tritt nur angedeutet in Erscheinung, da die Hg-Partialdrucke nicht über 10^{-3} mm gesteigert werden.

Problemstellung. Als Licht eignet sich am besten das der Resonanzlinie selbst, das von der Resonanzlampe in Dopplerbreite bei Zimmertemperatur

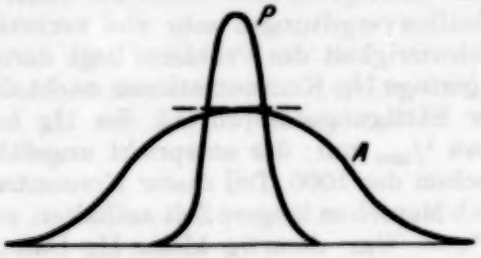


Fig. 1. P = Primärlinie. A = Absorptionslinie.

geliefert wird. Dabei ist die Absorptionslinie des Hg-Dampfes in atmosphärischer Luft so viel breiter als jene, daß der Absorptionskoeffizient über die Breite der Emissionslinie praktisch konstant ist (Fig. 1) und nur von der Zahl der absorbierenden Atome abhängen dürfte. Ist das der Fall, so ist die lineare Abhängigkeit der Absorption (logarithmisches Verhältnis von eintretender zu austretender Intensität) von Dampfdichte mal absorbierender Länge gegeben. Dieses nachzuweisen und den auftretenden Koeffizienten zu bestimmen, ist zunächst die Aufgabe dieser Arbeit.

---

* A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914.

** W. Trumpy, ZS. f. Phys. **40**, 594, 1927; J. Holtsmark, ebenda **34**, 722, 1925; W. Orthmann, Ann. d. Phys. **23**, 601, 1925.

*** W. Trumpy, l. c.; Ch. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinckelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923; W. Orthmann und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **46**, 160, 1927.

Anordnung. Als primäre Lichtquelle dient in bekannter Weise die wassergekühlte Quarzquecksilberbogenlampe Q (Fig. 2), deren Bogen zur Vermeidung der starken Selbstumkehr durch ein transversales Magnetfeld an die Quarzwand gedrückt wird. Die kleine Lochblende davor wird mit der Quarzlinse L_1 auf die Woodsche Resonanzlampe R abgebildet. Damit die von dieser gelieferte Resonanzlinie stets die gleiche Breite besitzt, muß der Hg-Dampfdruck in dem Resonanzgefäß immer derselbe sein; zu diesem Zweck taucht ein einen Hg-Tropfen enthaltendes Ansatzrohr in ein Temperaturbad, das dauernd auf 15° (unter der Zimmertemperatur!) gehalten wird. Das auftretende Resonanzlicht wird dann mit der Linse L_2 annähernd parallel gemacht, durch die auf einem Schlitten auswechselbaren Absorptionsrohre A_1 bzw. A_2 geschickt und mit der Linse L_3 auf eine Photozelle Z abgebildet. Mit dem Elektrometer *El* werden die Photoströme gemessen.

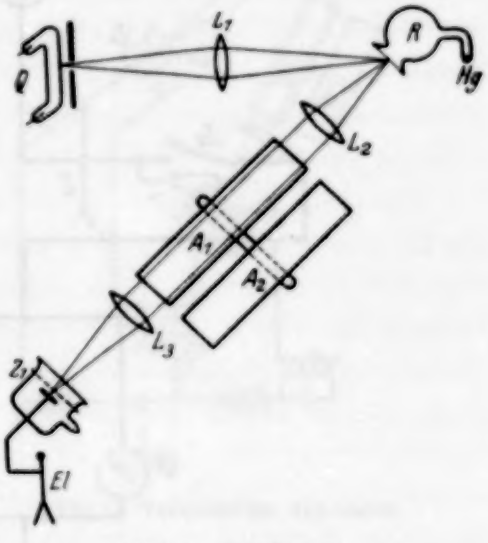


Fig. 2. Anordnung.

Photozelle. Die verwendete Photozelle ist in der kürzlich erschienenen Dissertation von E.-A. Neumann* ausführlich beschrieben.

Durch Anwendung einer Palladiumkathode und gute Justierung gelingt es, den Streulichtanteil des Photostromes auf 3% der Gesamtintensität herabzudrücken, und auch dieser Anteil ist vor allem auf die intensive Linie 2537 Å der Primärlampe zurückzuführen, wie aus seiner Schwächung durch Hg-Dampf hervorgeht. Wird nämlich z. B. das Resonanzlicht von einer Hg-Dampfschicht zu 85% absorbiert, so beträgt die Absorption durch dieselbe Dampfschicht für das Streulicht allein schon 70%. Besondere Korrektionen waren also nicht nötig. Die Kontrolle des Streulichtanteils erfolgte einfach durch Eintauchen des Ansatzes der Resonanzlampe in flüssige Luft, wodurch ihr Hg-Druck auf Null fiel.

Elektrometerschaltung. Zur Messung der Photoströme diente ein Leyboldsches Fadenelektrometer oder auch ein Lindemannelektrometer von Spindler und Hoyer, zuerst in Aufladeschaltung, später, bei den besseren Photozellen, mit gesteigerter Empfindlichkeit als Spannungs-

* E.-A. Neumann, ZS. f. Phys. **62**, 374, 1930.

messer am hochohmigen Widerstand. Letzterer war aus einem Laboratorium von Siemens in dankenswerter Weise uns überlassen worden, hatte den Wert von etwa 10^{10} Ohm und war, wie durch Sondermessung festgestellt wurde, weitgehend konstant und unabhängig von der Luftfeuchtigkeit. Da für diese Messungen nur Konstanz innerhalb einiger Sekunden (es handelt sich ja um Vergleich zweier Ströme, die kurz nacheinander gemessen werden) gefordert wird, so hat der Widerstand trotz seiner Temperaturabhängigkeit diese Forderung weitgehend erfüllt, zumal die Empfindlichkeit der Photozelle viel stärker mit der Temperatur schwankt.

Die Strommessung erfolgte in Kompensationsschaltung (Fig. 3). Der Spannungsabfall am Widerstand wurde meßbar kompensiert, wobei das

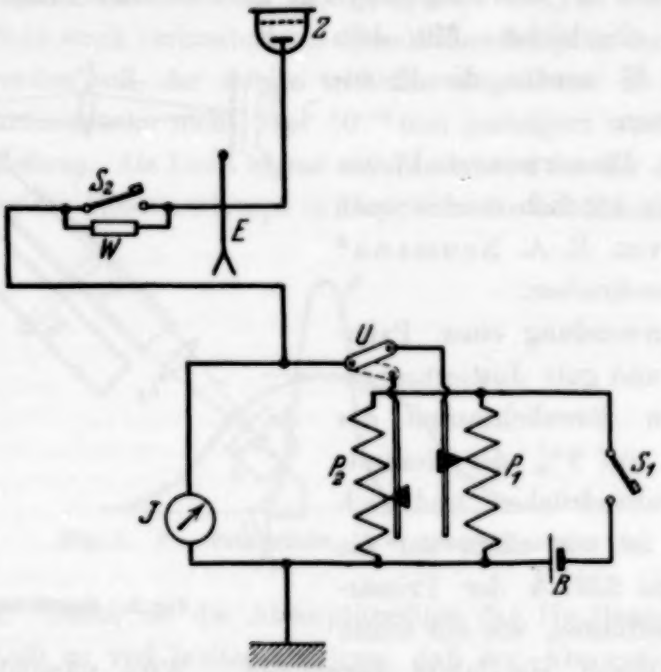


Fig. 3. Meßschaltung.

Elektrometer als Nullinstrument dient. Da immer zwei Ströme zu messen sind, die bei großen Absorptionen recht verschieden sein können, so mußte nach Auswechseln der Absorptionsrohre jeweils das Potentiometer stark verstellt werden. Einerseits, um es bei den vielen Messungen nicht zu stark abzunutzen, andererseits, um Zeit zu sparen, wurde mit zwei Potentiometern P_1 und P_2 gearbeitet, die durch einen Umschalter U wahlweise angeschaltet werden können. Diese für große Absorptionen (30 bis 100%) zuletzt noch benutzte Schaltung hat den Vorteil, daß man das Elektrometer beim Vertauschen der Absorptionsröhren nicht erst zu erden braucht, sondern gleichzeitig damit den Umschalter betätigen kann, wodurch man erreicht, daß

der Faden praktisch die Nullstellung gar nicht verläßt. In diesem kurzen Zeitmoment hat sich die Lampenintensität meist nicht geändert, so daß man so sehr zuverlässige und reproduzierbare Werte bekommt.

Bei sehr inkonstant brennender Lampe und für kleine Absorptionen ist dieses Verfahren wenig geeignet. Darum wurde zur vollkommenen Kompensation mit zwei Photozellen übergegangen. Die vollständige Anordnung, die sich nicht wesentlich von der auch von anderen Autoren* verwandten unterscheidet, sei hier nochmals beschrieben (Fig. 4). Weggelassen sind in der Zeichnung nur die Kompensationsanordnung in der Erdleitung und die Schneidenspannungen für das Elektrometer, die man von den beiden Batterien für die Photozellen abgreifen kann. Der Lichtfleck der Resonanzlampe wird jetzt einerseits wie früher durch die Absorptionsrohre auf die Photozelle Z_1 abgebildet, andererseits aber auch durch die Linse L_4 auf die Photozelle Z_2. In diesen Strahlengang ist dicht vor der Linse eine Irisblende *Bl* der Firma Zeiss, deren Durchmesser auf einer Skale mit Nonius abgelesen werden kann, eingeschaltet, die die Intensität, die auf Z_2 fällt, meßbar zu schwächen gestattet. Wie man sieht, ist von Z_1 die Kathode, von Z_2 aber die Anode mit dem Elektrometer verbunden, so daß es auf Null bleibt, wenn die Photoströme in beiden Zellen gleich sind. Dies ist leicht durch Änderung der Vorspannung der Zellen zu erreichen. Vor Z_1 ist ein Potentiometer eingeschaltet, das die Spannung fein zu verändern gestattet.

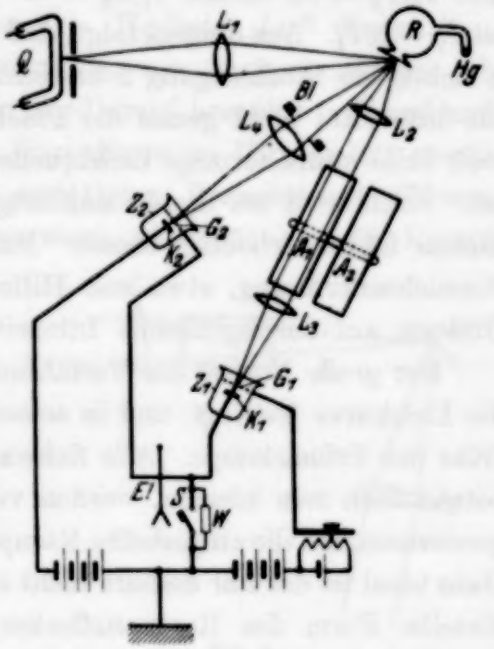


Fig. 4. Vollständige Apparatur.

Die Messung erfolgt also so, daß man zunächst das Vergleichsrohr, das dauernd frei von Hg gehalten wird, in den Strahlengang bringt, die Irisblende auf den durch die Linsengröße begrenzten höchsten Wert bringt, in diesem Falle 40 mm, und darauf die Photoströme ausgleicht (Messung I). Nach Einschalten des anderen Rohres, dessen Absorption gemessen werden soll, sinkt der Strom in Z_1. Darauf wird die Blende so viel verkleinert,

* Vgl. z. B. B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 130.

daß wieder Stromgleichheit besteht, d. h. daß das Elektrometer wieder spannungslos ist (Messung II). Das Verhältnis der gemessenen Intensitäten ist dann an der Blende ablesbar. Daß das richtig ist, beweist eine einfache Überlegung: I_1 bzw. I_1' seien die Intensitäten im Strahlengang der Zelle Z_1 während der Messung I bzw. II, ebenso I_2 bzw I_2' im Strahlengang von Z_2. Das Verhältnis der Empfindlichkeiten der Photozellen ist nur von ihren Vorspannungen abhängig, und da diese während eines Meßganges *I* bis *II* nicht verändert werden, ist auch das Verhältnis der Intensitäten konstant, also $I_1/I_2 = k$; ebenso $I_1'/I_2' = k$. Ist die Absorption $1 - \alpha$ gewesen, so ist $I_1' = \alpha I_1$. Aus obigem folgt, daß dann auch $I_2' = \alpha I_2$ sein muß, daß also α richtig im Strahlengang 2 bestimmt wurde. Dabei ist zu bemerken, daß die Intensität nicht genau der Fläche proportional ist, offenbar deswegen, weil keine punktförmige Lichtquelle vorhanden, sondern weil sie räumlich ist. Auch wird bei diesen unkorrigierten Quarzlinsen die Abbildung mit kleiner Blende erheblich besser. Man muß also die Blende in der gleichen Versuchsanordnung, etwa mit Hilfe rotierender Sektoren von bekannter Öffnung auf durchgelassene Intensität eichen.

Der große Vorteil des Verfahrens liegt in seiner Einfachheit, nachdem die Eichkurve festliegt, und in seiner fast völligen Unabhängigkeit von der Güte der Primärlampe. Alle Schwankungen des Resonanzlichtes, die sehr beträchtlich sein können, werden von beiden Photozellen gleichzeitig aufgenommen und die eingestellte Kompensation wird dadurch nicht beeinflußt. Ganz ideal ist das nur deshalb nicht erfüllt, weil nicht auf beide Zellen genau dieselbe Form des Resonanzfleckes abgebildet werden kann, da er aus verschiedenen Winkeln gesehen wird, und weil die Photozellen nicht über die ganze Kathode gleichmäßige Empfindlichkeit besitzen. Leuchtet ein Punkt des Resonanzfleckes in einem Moment besonders auf, so wird seine Abbildung auf die Kathoden bei der einen Zelle einen empfindlicheren Fleck treffen, also ihren Photostrom beträchtlich erhöhen, bei der anderen Zelle aber vielleicht einen unempfindlicheren Fleck und daher ihren Gesamtstrom weniger beeinflussen: das Gleichgewicht ist gestört. Dieser Effekt kann bei verbrauchter Lampe so stark werden, daß es schwer ist, genauer als auf 1% zu messen, während man bei guter Lampe ohne Schwierigkeiten mit nur einer Messung auf $^1/_{10}$ mm Blendendurchmesser, d. h. auf etwa 0,5 % Genauigkeit kommt.

Für ganz kleine Absorptionen zwischen 0,5 und 5% kann noch ein Verfahren vorteilhaft sein, das die beiden zuletzt beschriebenen in sich vereinigt. Man kann, anstatt nach Auswechseln der Absorptionsröhren die nur wenig veränderte Kompensation durch Verändern der Blende wieder-

herzustellen, den kleinen am Elektrometer entstandenen Ausschlag mit dem Potentiometer wieder auf Null bringen und die dazu nötige Spannung bzw. den Strom direkt mit dem Einzelstrom einer Zelle, der natürlich gesondert gemessen werden muß, vergleichen; das Verhältnis gibt direkt die Absorption an.

Über die Absorptionsröhre ist noch zu sagen, daß sie aus 50 cm langen, 5 cm weiten Glasrohren bestehen, die am Ende mit Flanschen versehen sind, auf die Quarzplatten aufgekittet sind. Ferner besitzen sie möglichst nahe den Flanschen an jedem Ende je ein Ansatzrohr mit Hahn, die dem Füllen der Rohre mit der zu messenden bzw. Hg-freien Luft dienen.

Eine besondere Vorrichtung ist getroffen, um zu kontrollieren, ob eine gemessene Absorption wirklich von Hg-Dampf herrührt. *Benzol* und viele seiner Derivate zeigen nämlich in Dampfform im Ultraviolett starke Absorption. Bei Zimmertemperatur gesättigter Benzoldampf (75 mm Druck) absorbiert bei 2537 Å doppelt so stark wie gesättigter Hg-Dampf

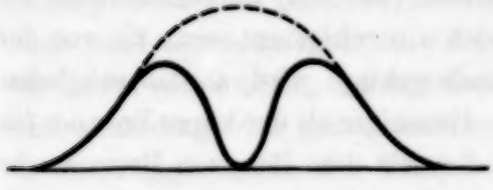


Fig. 5.
Primärlinien mit herausgeblendeter Linienmitte.

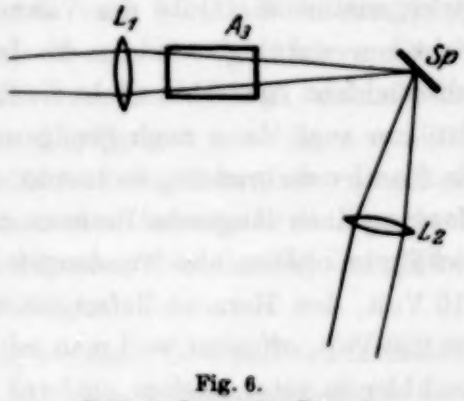


Fig. 6.
Prüfanordnung für Benzol.

(10^{-3} mm), doch handelt es sich um eine breite Bande, nicht um eine auf den Kern der Linie 2537 beschränkte Linienabsorption. Das wird in einfacher Weise so nutzbar gemacht, daß man die Absorbierbarkeit der breiten Linie der Primärlampe bestimmt, aus der man noch durch einen vorgeschalteten Trog mit gesättigtem Hg-Dampf die Linienmitte herausgeblendet hat. Diese Strahlung (Fig. 5) wird von Hg-Dampf enthaltender Luft nicht mehr verändert, dagegen von Benzoldampf fast ebenso stark absorbiert wie die Resonanzstrahlung. Dies ist ein hinreichend scharfes Kriterium. Die Kontrolle erfolgt also so, daß die an einem Drehstativ befestigte Resonanzlampe R (Fig. 4) entfernt wird und zugleich an ihre Stelle ein Nickelspiegel Sp (Fig. 6) tritt, der das Licht der Primärlampe direkt auf L_2 wirft, gleichzeitig wird noch ein Absorptionsrohr A_3 von 8 cm Länge zwischen L_1 und Sp eingeschaltet, das einige Tropfen Hg enthält. Darauf wird die Zuleitung

der Zelle Z_2 entfernt, die Empfindlichkeit von Z_1 durch Vermindern der Vorspannung erheblich herabgesetzt (etwa auf $^1/_{1000}$) und die Absorption nun nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Ist diese Null, so ist bestimmt kein Benzoldampf vorhanden, andernfalls kann der Hg-Dampfgehalt nicht einwandfrei bestimmt werden. Fast nur Benzol selbst kommt als störend in Frage wegen seines hohen Dampfdruckes, es wirkt bereits bei $^1/_{5000}$ Sättigung merklich, doch wird wegen seiner starken Flüchtigkeit selbst diese geringe Konzentration nur selten eintreten, wenn nicht in den betreffenden Räumen offen damit gearbeitet wird.

Zu Störungen gibt am meisten die Quarzlampe Anlaß. Da sie mit starker Überbelastung (mit doppelter Stromstärke, sonst erlischt sie bei Wasserkühlung) gebrannt wird, verschmutzt sie nach relativ kurzer Zeit, nach einigen hundert Brennstunden, offenbar dadurch, daß das Siliciumoxyd an einigen Stellen reduziert und das Quecksilber oxydiert wird. Zugleich nimmt die Güte des Vakuums ab und dadurch brennt die Lampe nicht nur unruhig, sondern die Intensität der Resonanzlinie nimmt auch erheblich ab. Immerhin reicht die Empfindlichkeit der benutzten Photozellen aus, um auch dann noch genügende Ströme (10^{-10} A) zu bekommen. Ist die Lampe verbraucht, so brennt sie noch am ruhigsten, wenn sie vor der Messung nach längerem Brennen nochmals gekippt wird, so daß möglichst viel Hg im oberen, also Anodengefäß ist. Günstiger als der kurze Brenner für 110 Volt, den Heraeus liefert, ist auch der mit dem längeren Brennerrohr für 220 Volt, offenbar weil man mit dem Teil des Brenners, vor den man die Lochblende setzt, weiter entfernt ist von dem unruhigen Kathodenfleck und weil dieser auch weit von dem Magnetfeld entfernt ist, wodurch anscheinend der Bogen ruhiger brennt als im anderen Falle.

Eichung der Apparatur. Die größten Schwierigkeiten traten bei der Eichung der Apparatur auf. Die Aufgabestellung (vgl. oben) lautet ja, die Absorption für ein Rohr bekannter Länge, in dem eine bekannte Hg-Dampfdichte herrscht, zu messen, und für die Abhängigkeit dieser drei Größen die Gesetzmäßigkeit zu suchen. Unter der Voraussetzung, daß die Absorption nur von der Molekülzahl abhängt, kann man einen Absorptionskoeffizienten wie folgt definieren: Nennt man I die einfallende, I' die (aus dem Absorptionsrohr) austretende Intensität, p die Dampfdichte des Hg, l die Länge der absorbierenden Schicht und β den Absorptionskoeffizienten, so muß gelten:

$$\ln \frac{I}{I'} = \beta \cdot pl.$$

Sie folgt einfach durch Integration aus der Gleichung

$$\frac{1}{I}\frac{dI}{dl} = -\beta p,$$

unter der Voraussetzung, daß β für alle Längen und Drucke konstant bleibt. Trägt man also $\ln \frac{I}{I'} = J\,(p \cdot l)$ auf, so muß man eine Gerade bekommen, falls diese Voraussetzung erfüllt ist. Die Ergebnisse werden zum Schluß gebracht und diskutiert.

Die bei der Messung auftretenden Schwierigkeiten werden sofort klar, wenn man bedenkt, wie gering die zu messenden Hg-Mengen sind. Der Sättigungsdruck des Hg-Dampfes bei Zimmertemperatur (18° C) beträgt 10^{-3} mm Hg, das bedeutet also im Liter eine Hg-Menge von

$$\frac{200{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot 273}{22{,}4 \cdot 760 \cdot 291} = 11{,}1 \cdot 10^{-6}\,\text{g}.$$

In Zukunft werde wie in den Arbeiten von Stock die Menge von 10^{-6} g $= {}^1/_{1000}$ mg ein γ genannt. Obige Menge ist also 11,1 γ. Da nun der tausendste Teil hiervon in einem Rohr von 50 cm Länge noch meßbare Absorptionen gibt, entsteht die Aufgabe, Hg-Mengen von ${}^1/_{100}\,\gamma = 10^{-8}$ g meß- und reproduzierbar in ein Glasgefäß zu bringen bzw. den Druck von 10^{-6} mm gleichmäßig herzustellen. Nach den Arbeiten von Knudsen* und neuerdings den genaueren von Poindexter** ist der Hg-Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt.

Zunächst wurde folgende Anordnung benutzt. Gewöhnliche Zimmerluft wurde zuerst getrocknet, dann durch eine Glasschlange geleitet, die einige Tropfen Hg enthielt, darauf wurde eine zweite, die sich in einem Dewargefäß mit geeigneter Kühlflüssigkeit befand, darauf durch das Absorptionsrohr, das mit der Luft gefüllt werden sollte, dann durch eine Waschflasche zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit und dann endlich zur Wasserstrahlpumpe. Die Trocknung der Luft geschah bei den ersten Versuchen in einer H_2SO_4-Waschflasche, dann in einem Trockenturm und bei der letzten Anordnung durch ein weites U-Rohr, das in flüssige Luft tauchte, da hierbei die saubersten Bedingungen herrschten. Sie hatte den Zweck, ein Verstopfen der zweiten Schlange durch Eis zu verhindern, das sonst eintrat, da die Kühltemperaturen immer unter 0° lagen. In der ersten Schlange, die in einem Wasserbad auf etwa + 50° C gehalten wurde, reichert

---

* M. Knudsen, Ann. d. Phys. **29**, 179, 1909.
** F. E. Poindexter, Phys. Rev. **26**, 859, 1929.

sich die Luft mit Hg-Dampf an, in der darauffolgenden Kühlschlange sollte sich alles niederschlagen, was über dem Sättigungsdruck lag, der durch die Temperatur der Kühlschlange gegeben war. Durch langes Durchströmen durch das Absorptionsrohr sollte alle vorher darin enthaltene Luft verdrängt werden und das Rohr ganz mit der Luft, die aus der Kühlschlange kam, ausgefüllt sein. An diesem Verfahren wurde sehr lange gearbeitet ohne zuverlässiges Ergebnis.

Zunächst wurde angenommen, daß, wenn das Volumen des Absorptionsrohres (1 Liter) etwa viermal hindurchgeströmt sei, die alte Luft vollkommen verdrängt sei. Es stellte sich jedoch heraus, daß das Ergebnis an verschiedenen Tagen nicht gleich war. Daraufhin wurde während des Durchströmens dauernd gemessen, und als Endwert erst der genommen, der deutlich erkennen ließ, daß die Absorption nicht mehr weiter steigen würde („Sättigung"). Auf diese Weise konnte auch festgestellt werden, welche Strömungsgeschwindigkeit noch erlaubt schien, d. h. nicht offenbar sofort zu viel Hg durchließ. Bei einer Kühlschlange von etwa 150 cm Länge war diese Grenzgeschwindigkeit etwa 5 cm/sec, entsprechend etwa 0,5 ccm/sec. Eigentümlicherweise konnte diese Geschwindigkeit auch nicht gesteigert werden bei einer Kühlschlange von der doppelten Länge und derselben Wandstärke. Deutlich war dagegen die Abhängigkeit von der Wandstärke zu beobachten, falls sie sich nicht zufällig mit einem anderen Effekt, nämlich der Abhängigkeit von der Glassorte und dem Reinigungszustand überdeckt hat. Überhaupt sind feste Angaben fast gar nicht zu machen, weil sich herausgestellt hat, daß unter äußerlich ganz gleichen Bedingungen einzig mit dem Unterschied, daß die Messungen an verschiedenen Tagen gemacht wurden, niemals genau reproduzierbare Werte zu erhalten waren. Während die Fülldauer bis zur Sättigung von 3 bis 5 Stunden variierte, schwankten eben diese Sättigungswerte um etwa 25%. Das merkwürdigste daran ist, daß, abgesehen von einigen Kühlschlangen, die auch bei ganz geringer Strömungsgeschwindigkeit überhaupt kein Hg niederschlugen, die meisten zuviel absorbierten, wie sich später bei den richtigen Messungen herausgestellt hat. Die Vermutung lag nahe, daß die mit Hg-Dampf angereicherte Luft sich laminar durch das Absorptionsrohr zog und dadurch nicht die ganze Fläche ausfüllte, die nachher vom Licht durchsetzt wurde. Um das zu verhindern, wurden die beiden Füllhähne am Absorptionsrohr um 180° gegeneinander versetzt.

Um etwaigen laminaren Strömungen in der Kühlschlange zu begegnen und freischwebende Partikel zurückzuhalten, wurde an das Austrittsende eine kleine Kugel geblasen, die mit Glaswolle festgefüllt war und auch

in das Kühlbad tauchte, doch auch dies war ohne Einfluß auf die Größe der Absorption.

Das völlige Versagen dieser Methode, die unter Änderung aller möglichen Versuchsbedingungen lange bearbeitet wurde, ist anscheinend auf sehr ausgeprägte Übersättigungserscheinungen bei der Kondensation an Glas zurückzuführen. Denn gerade neu angefertigte Kühlschlangen, die noch nicht mit Hg in Berührung gekommen waren, ließen häufig alles Hg passieren. Die Kondensation tritt, wie bekannt, am besten am Hg selbst ein, wenn also das Glasrohr schon mit einer feinen Schicht von Hg-Tropfen überzogen ist. So konnten mit einer Schlange, die lange in Gebrauch war, immer wieder annähernd richtige Ergebnisse erzielt werden, in diesem Falle sogar auch, wenn die Schlange mit Salpetersäure und Dichromschwefelsäure sorgfältig gereinigt worden war. Letzteres spricht wieder dafür, daß die Glassorte und ihre Oberflächenbeschaffenheit eine Rolle spielt. Nicht zu erklären dagegen ist die Verschiedenheit des erhaltenen Dampfdruckes unter völlig gleichen Bedingungen bei Wiederholung am nächsten Tage, sowie die Tatsache, daß die richtigen Werte bei manchen Messungen zwar annähernd erreicht wurden, wenn man nämlich berücksichtigt, daß die abgekühlte Luft und mit ihr der Hg-Dampf sich beim Erwärmen wieder ausdehnt, daß aber häufig die Sättigungswerte unter dem richtigen Wert blieben.

Um sicher zu sein, daß keine Störungen von der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Glases herrührten, wurde versucht, mit einer Schlange aus dünnem Eisenrohr zu arbeiten, doch führte dies zu keinem Ergebnis, da entweder das Eisen selbst in geringem Maße Amalgam bildet oder aber die Verunreinigungen alles Hg aus der durchströmenden Luft aufnahmen.

Es wurde weiter noch versucht, die Luft nicht an Glas, sondern am Hg selbst niederzuschlagen, indem sie durch Hg, welches sich auf der tiefen Temperatur befand, durchgesaugt wurde. Hier waren jedoch die technischen Schwierigkeiten durch das Gewicht des Hg und die entstehende Druckdifferenz zu groß, man konnte kein ruhiges Strömen erreichen.

Dieser Versuch führte aber zu der Anordnung, die endlich den gewünschten Erfolg brachte. Grundlage war der Gedankengang, daß über einer Hg-Oberfläche immer der Dampfdruck herrscht, der ihrer Temperatur entspricht, daß also, wenn man dieselbe Luft immer wieder über die Oberfläche bläst, diese nur so viel Hg aufnehmen kann, als dem Dampfdruck entspricht. Sie kann aber auch nicht weniger aufnehmen, denn solange der Dampfdruck in der Luft geringer ist, verdampft neues Hg.

Die Anordnung ist aus Fig. 7 ersichtlich. Das eigentliche Absorptionsrohr *A* ist an den Enden mit den Quarzplatten *Qu* und den Hähnen *H* versehen, die dazu dienen, das Rohr mit frischer Luft zu füllen. Möglichst nahe den Flanschen sind nun zwei weite Glasrohre angesetzt, die im hier nicht gezeichneten Bogen zu der weiteren Anordnung führen, die zusammen mit dem Rohr *A* auf dem Schlitten der Meßanordnung befestigt ist. Die Saugleitung *S* erweitert sich an einer Stelle zu einem Raum, der den Propeller *P* aufnimmt. Dieser besteht aus einem leichten dreiflügeligen Stück Weißblech, das auf eine Stahlachse gelötet und in einem Stahlbügel auf Spitzen gelagert ist. Der Durchmesser des Propellers ist so groß wie möglich gemacht, so daß er fast den ganzen Glasquerschnitt ausfüllt. Der Stahlbügel ist in den Stopfen des Schliffes *F* eingekittet, auf diesen ist noch ein

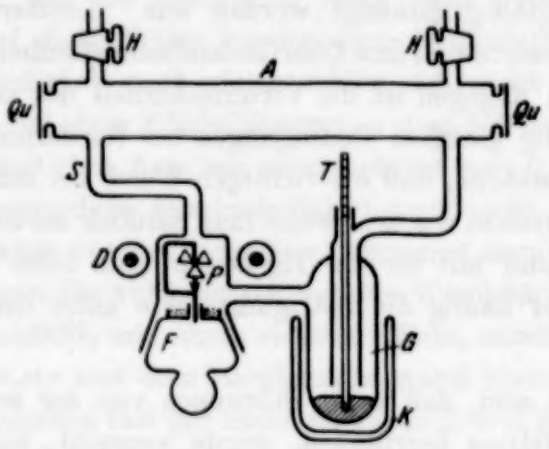


Fig. 7. Eichapparatur.

Glasring aufgesetzt, der etwas P_2O_5 aufnimmt, damit die Feuchtigkeit der Luft keine Störungen verursacht. Außen um das Gefäß liegt das ringförmige Drehfeld *D*, das im Querschnitt angedeutet ist. Es dient, mit Drehstrom betrieben, dem Antrieb des Propellers. Um nicht Störungen durch das freiliegende Metall des Propellers zu bekommen, wurde er sowie auch der Lagerbügel mehrmals mit Zapon überzogen, wodurch er vollkommen geschützt war. Die Leitung führt dann von dieser „Pumpe" weiter zu dem Quecksilbergefäß *G*, das die Form einer gewöhnlichen Ausfriertasche besitzt. Der Boden des Gefäßes ist bis nahe an das innere Rohr mit chemisch reinem Hg gefüllt, und zwar ist dies nach Entfernen des Thermometers *T* und nachdem die ganze Apparatur sonst fertig montiert war, mittels eines langen Trichters, der mit kleiner Öffnung versehen war, geschehen, um Spritzen beim Eingießen zu vermeiden. Der Trichter mußte auch mit besonderer Vorsicht wieder entfernt werden, damit ihm anhaftende Tropfen

nicht an die Glaswände kamen. Dies war einmal der Fall gewesen, wodurch sofort zu hohe Absorption eintrat, da dieser Tropfen natürlich eine viel höhere Temperatur hatte. Nach Demontage und vollständiger Reinigung mit Salpetersäure und destilliertem Wasser verschwand der Fehler. Die Kontrolle, ob alle Rohrleitungen Hg-frei waren, erfolgte in einfacher Weise durch Anlassen des Propellers vor Einfüllen des Hg in das Gefäß G. Blieb dann die Absorption unverändert Null, so war das Rohr sicher Hg-frei; dies war nach der Reinigung immer der Fall. Bei dieser Kontrolle wurde auch das Thermometer T immer eingesetzt, um es zugleich mit auf Sauberkeit zu untersuchen. Es diente später zur Bestimmung der Temperatur des Hg, von dem seine Kugel fast ganz bedeckt war. Es wurde speziell angefertigt für einen Temperaturbereich von $+1$ bis -35^0 mit $^1/_{10}{}^0$ Teilung und freundlicherweise in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bei einer Meßreihe mitgeeicht. Korrekturen für den herausragenden Faden wurden jeweils angebracht. Die Unsicherheit der Temperatur des unteren Teiles des Thermometers fiel nicht ins Gewicht gegenüber einer anderen, die später besprochen sei.

Als Kühlgefäß diente wieder ein Dewargefäß K, das mit Toluol gefüllt wurde. Die Kühlung erfolgte in der Weise, daß ein Metallkörper, der in der Form zwischen G und K paßte, in flüssige Luft getaucht und dann so lange in das Toluol gehalten wurde, bis dieses die gewünschte Temperatur hatte, eventuell zu wiederholten Malen. Nach einiger Übung konnte die Temperatur des Hg, die alle drei Minuten kontrolliert wurde, auf diese Weise auf $0{,}1^0$ konstant gehalten werden.

Als die Apparatur zum ersten Male zusammengesetzt wurde, wurde zunächst der Propeller noch nicht in Betrieb genommen. Da zeigte sich, daß trotzdem die Absorption rascher als zu erwarten anstieg, ähnlich den Messungen, die vorher mit der Durchströmmethode gemacht worden waren. Nach etwa 4 bis 5 Stunden hatte sich ein Grenzwert eingestellt, der dem richtigen Wert für diese Temperatur etwa entsprach. Als dann der Propeller angestellt wurde, änderte sich an diesem Absorptionswert nichts mehr, auch nicht bei höchsterreichbarer Tourenzahl (die natürlich durch Vorschaltwiderstände geregelt werden konnte). Hiernach schien es, als ob die Diffusion des Hg-Dampfes doch viel schneller ginge, als man annehmen konnte. Daraufhin wurde das gesondert in einem kleinen Absorptionsgefäß untersucht, das nur mit *einer* kurzen Rohrleitung mit einem Gefäß voll Hg verbunden war, wobei sich herausstellte, daß die Diffusion den erwarteten geringen Wert hat, daß also die oben beschriebene Erscheinung einfach auf einer Luftströmung, die durch das Kühlbad verursacht wurde, beruht.

Der Propeller hat natürlich den Vorteil, daß er diese Strömung wesentlich beschleunigt und dadurch die Einstellung eines Meßwertes in 30 bis 40 Minuten ermöglicht. Daß der dann erreichte Wert den gewünschten Voraussetzungen entspricht, kann man daraus entnehmen, daß die Geschwindigkeit der Luftströmung vollkommen ohne Einfluß ist.

Durch passende Wahl der Temperatur hat man also in der Hand, den Partialdruck p (S. 739, Abs. 1) in weiten Grenzen zu ändern. Um die Absorption einerseits in Abhängigkeit vom Druck im Bereich von fast drei Zehnerpotenzen untersuchen zu können, andererseits in Abhängigkeit von der Länge der absorbierenden Schicht, also das Beersche Gesetz zu prüfen, wurden Messungen mit vier verschiedenen Absorptionsrohren gemacht. Bei dreien wurde jeweils die Apparatur mit dem Propeller angebracht, bei einem ganz kurzen Gefäß von nur 19,7 mm Schichtdicke wurden nur einige Hg-Tropfen in das Absorptionsgefäß getan, durchgeschüttelt und dann die Absorption gemessen. Als für den Druck maßgebende Temperatur wurde die Zimmertemperatur in der Nähe des Gefäßes gemessen.

Wie oben erwähnt, wurde zur Bestimmung des Hg-Partialdruckes die Arbeit von Poindexter benutzt, und zwar in der Weise, daß die dort angegebenen Werte benutzt wurden, um eine Kurve $-\log p = f(1/T)$ zu zeichnen, die, da sie nur schwach gekrümmt ist, eine gute Mittelung erlaubt. Die extrapolierte Kurve von Knudsen weicht namentlich bei kleinen Drucken erheblich von dem richtigen Wert ab.

Wie sich aus den relativen Abweichungen der Messungen ergibt, ist diese Druckbestimmung am wenigsten zuverlässig bei den ganz kleinen Drucken. Das ist leicht verständlich, da hier die größte Temperaturdifferenz zwischen der strömenden Luft und dem Quecksilber besteht. Das Thermometer bestimmt immer nur die mittlere Temperatur des Hg, während für den Dampfdruck natürlich die Temperatur der Oberfläche maßgebend ist. Der Temperaturdifferenz wurde etwas Rechnung getragen dadurch, daß kontrolliert wurde, wieviel der Thermometerfaden zurückging, wenn der Propeller abgestellt wurde. Diese Korrektur betrug bei den tiefen Temperaturen bis 0,3°, reichte aber nicht aus, um die exakte Oberflächentemperatur zu bekommen.

Messungen. Die Ergebnisse der Messungen sind in einer Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei sind die Messungen fortgelassen, die aus verschiedenen Gründen, also etwa wegen Hg-Tropfens im Saugrohr, wegen schlechter Zaponierung des Ventilators oder wegen mangelhafter Tem-

peraturkontrolle bestimmt unsicher sind. Die Messungen 34 bis 38 wurden an einem Tage hintereinander gemacht.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Temperatur (Mittel)	Temperatur korrigiert	Druck · 10^6	Druck reduziert	Absorption J_0/J	Absorption %
9	— 35,15	— 33,1	2,7	2,7	0,103	9,8
I 10	— 32,2	— 30,3	4,0	4,0	0,168	15,4
I 11	— 26,2	— 24,8	9,2	9,2	0,313	26,9
I 12	— 23,95	— 22,65	12,5	12,5	0,409	33,6
13	— 13,05	— 12,45	45,7	45,7	1,212	70,25
II 29	—	— 0,4	185	10,0	0,283	24,7
II 30	—	+ 7,0	399	21,5	0,594	44,8
II 31	—	+ 12,1	637	34,4	0,892	59,0
III 32	—	+ 14,0	776	30,4	0,873	58,2
III 33	—	+ 18,4	1120	44,1	1,272	72,0
34	— 26,3	— 24,9	9,1	4,5	0,156	14,4
IV 35	— 20,3	— 19,3	19,3	9,6	0,331	28,2
IV 36	— 15,0	— 14,35	36,1	18,0	0,561	42,9
IV 37	— 10,3	— 9,9	62,8	31,4	0,925	60,3
38	— 4,7	— 4,45	116	58,0	1,555	78,9

Die Messungen von Gruppe I sind mit 500 mm Schicht gemacht.
„ „ „ „ II „ „ 26,9 „ „ „
„ „ „ „ III „ „ 19,7 „ „ „
„ „ „ „ IV „ „ 250 „ „ „

Alle Drucke sind dann umgerechnet auf gleiche Molekülzahl in 500 mm Schicht, diese sind dann in der Spalte „Drucke red." aufgeführt. Die Werte

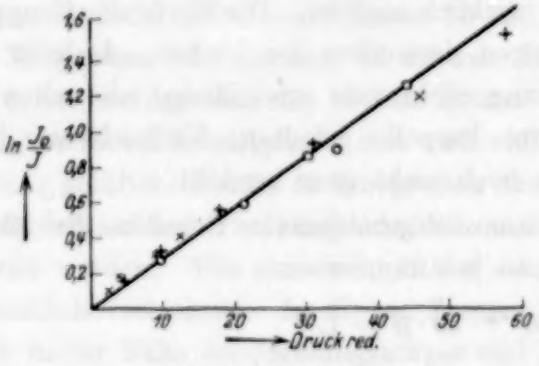


Fig. 8. Eichkurve.
× 50 cm-Rohr. + 2,5 cm-Rohr. ○ 2,69 cm-Rohr. □ 1,97 cm-Rohr.

dieser Spalte und der nächsten $\left(\text{Absorption } \ln \frac{J_0}{J}\right)$ sind in Fig. 8 eingetragen.

Diskussion der Ergebnisse. Die graphische Darstellung zeigt, daß die Meßpunkte mit geringen Abweichungen auf einer Geraden liegen, d. h. das

Beersche Gesetz scheint angenähert erfüllt. Auffallend ist, daß die Punkte der Gruppen I und IV (großes l, kleines p) bei kleinen Werten alle zu hohe Absorption zeigen; die Erklärung liegt wohl in der oben erwähnten Unsicherheit der Oberflächentemperatur; der Partialdruck ist höher, als der gemessenen Temperatur entspricht. Ganz konstant ist β, das ja durch die Steilheit der Kurve dargestellt wird, jedoch nicht, es nimmt bei zunehmender Absorption etwas ab. Das war vorauszusehen, denn die im Eingang (S. 740, Abs. 3) gemachte Voraussetzung der Konstanz des Absorptionskoeffizienten über die Linienbreite der Primärlinie ist ja nicht exakt erfüllt. Bei großen Absorptionen wird also die Linie nach Passieren eines Teiles der Schicht nicht mehr ihre ursprüngliche Form haben, sie wird um ein geringes „umgekehrt" sein im Sinne von Fig. 7, S. 750 und daher nicht mehr so stark absorbiert werden. In geringem Maße wird auch das Streulicht hierbei eine Rolle spielen, das ja nicht so stark absorbiert wird und daher geringeres β vortäuscht.

Wichtiger ist, und dies zu entscheiden, war ein Nebenzweck der Arbeit, daß die Punkte der Gruppe II (großes p, kleines l), die sehr zuverlässige Werte darstellen, relativ kleinere Absorption zeigen, als die entsprechenden Punkte von I und IV. Hier zeigt sich möglicherweise der erste Einfluß der Verbreiterung durch Kopplung. Durch die eintretende Verbreiterung ist nämlich die Intensität der Linienmitte gesunken und β dadurch geringer geworden. Die Abnahme des Absorptionskoeffizienten scheint bei dem höchsten gemessenen Druck erst etwa 10% zu sein und es ist schwer zu entscheiden, ob das wirklich reell ist. Die Werte der Gruppe III sprechen, wie man sieht, dagegen, besonders der höchste, doch ist bei diesen die Temperaturbestimmung nicht sehr zuverlässig, wie schon oben erwähnt. Sie sind nämlich ohne Propeller erhalten. Vielleicht war bei der Messung der Sättigungsdruck noch nicht ganz erreicht.

Berechnet man aus der gezeichneten Geraden, die für kleine Drucke sicher richtig ist, β, so bekommt man:

$$34{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot \beta = 1,$$

daraus

$$\beta = 575 \ (p \text{ in mm Hg}, \ l \text{ in cm})^*.$$

Praktische Anwendung. Für die praktische Anwendung sind in erster Linie die Meßgrenzen von Interesse. In dem Absorptionsrohr von 50 cm

* Dieser Wert von β gilt natürlich streng nur für den hier verwandten Dampfdruck in der Resonanzlampe (bei 15° gesättigt); doch wird er durch kleine Abweichungen von diesem Druck nur sehr wenig beeinflußt.

Länge wird eine Absorption von $1\% \sim \ln \frac{J_0}{J} = 0{,}01$ hervorgerufen durch einen Hg-Partialdruck von

$$34{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}01 = 0{,}35 \cdot 10^{-6} \text{ mm Hg.}$$

Oben (S. 747) wurde die Hg-Menge, die in einem Liter bei Zimmertemperatur, also bei einem Druck von $1000 \cdot 10^{-6}$ mm enthalten ist, zu 11,1 γ berechnet. Meistens werden die Konzentrationen in γ/cbm angegeben. Die Umrechnung erfolgt, wie man sieht, durch Multiplikation des Druckes mit $11{,}1 \cdot 10^6$, im obigen Falle bekommt man also $11{,}1 \cdot 0{,}35 = 3{,}9\,\gamma$/cbm. Dies ist also die untere Meßgrenze und zugleich die Grenze der Genauigkeit bei schlecht brennender Lampe. Bei guter Lampe dagegen kann man noch 0,5% mit Sicherheit messen, die Grenze liegt dann bei 2 γ, das entspricht etwa dem 5000sten Teil der Sättigung bei Zimmertemperatur. Die obere Grenze bei einer Rohrlänge von 50 cm liegt bei einer Absorption von $95\% \sim \ln \frac{J_0}{J} = 3{,}0$. Dies entspricht einem Hg-Gehalt von etwa 1050 γ/cbm oder $^1/_{10}$ Sättigung.

Wie die Messungen gezeigt haben, kann man aber ohne Bedenken nach oben wie nach unten den Meßbereich erweitern durch Anwendung längerer bzw. kürzerer Absorptionsrohre. In der Praxis findet man, daß die meisten Messungen in Hg-enthaltenden Räumen sich gerade in diesen Grenzen bewegen. Am häufigsten findet man in Laboratorien, in denen viel mit Quecksilber gearbeitet wird, etwa 50 γ/cbm.

Nachfolgend einige Messungen aus unserem Institut (Tabelle 2).

Auffallend hoch sind die Werte von Zimmer 33 und 8. Letzterer übersteigt sogar die Meßgrenze. In Zimmer 33 ist seit Jahren dauernd mit Quecksilber gearbeitet worden und das in den Ritzen des Holzfußbodens feinst verteilte Hg kaum zu beseitigen. Auch wird viel im Dunkeln darin gearbeitet und wenig gelüftet. Ebenso in dem großen Zimmer 8. Hier ist der Hg-Gehalt so groß, daß auf dem Tisch liegende Münzen in einiger Zeit durch Amalgamieren grau werden. Wie man sieht, kann man durch Lüften die Verhältnisse wesentlich verbessern. In diesem Zimmer ist noch besonders schlimm, daß sich in der Nähe der Heizungskörper viel Hg auf dem Boden befindet, das also durch den Luftstrom schnell verdampfen kann.

Chemische Methode. Zu den in Tabelle 2 mit * bezeichneten Messungen wurden Parallelmessungen nach der chemischen Methode durchgeführt.

Im ersten Falle wurden in vier Stunden 250 Liter angesaugt und die chemische Analyse ergab nur 0,5 γ. Ein so geringer Gehalt war in dem Zimmer aber ganz unmöglich, denn auch in diesem Zimmer lagen Tische und Fußboden voll verspritzten Hg, da dort viel mit Pumpen, Hg-Ver-

schlüssen und ähnlichem gearbeitet wurde. Die aufgeführten Messungen wurden während der Zeit des Luftansaugens in je einer Stunde Abstand gemacht, die Luft wurde an derselben Stelle des Raumes abgenommen, damit die Bedingungen möglichst gleich sein sollten. Wie man sieht, ergibt sich im Mittel ein Gehalt von 51 γ/cbm, größenordnungsmäßig in Übereinstimmung mit dem schon am Tage vorher gefundenen Wert.

Tabelle 2.

Zimmer Nr.	Datum	Absorpt. %	Hg-Gehalt γ/cbm	Bemerkungen
49	12. Dez. 1929	2,0	7,8	Meßzimmer, lange nicht gelüftet und warm.
33	22. Jan. 1930	60	360	Vollkommen verseucht und ungelüftet.
P	22. „ 1930	12,0	49,5	—
O	22. „ 1930	< 1	< 4	Morgens gelüftet.
48	22. „ 1930	14,4	60	Viel Hg verstreut.
48*	23. „ 1930	11	45	
48*	23. „ 1930	13,7	57	Mittel
48*	23. „ 1930	13,7	57	51
48*	23. „ 1930	11	45	
48*	23. „ 1930	13,7	57	Messung zugleich mit dem Chemiker vom Gesundheitsamt, er findet: 2,0 γ/cbm.
8	23. „ 1930	etwa 97	etwa 2000	Verseucht, mit Pumpen, ungelüftet.
8	23. „ 1930	2,0	8	Nach Lüften.
29	23. „ 1930	18	76	Ungelüftet und warm.
30	23. „ 1930	6,8	28	
N	24. „ 1930	4	15,5	Mittelzimmer Geheimrat Nernst.
Vorb.	24. „ 1930	10	40,5	
Glasbl.	24. „ 1930	9	36,5	Nahe der Hg-Pumpe.
88	27. „ 1930	0	< 2	Trotz wochenlang geschl. Fenster: Hg-frei
81	27. „ 1930	15,3	65	—
77	27. „ 1930	6,5	25,5	—
78	27. „ 1930	6,5	25,5	—
1	27. „ 1930	8,9	35,5	—
W	27. „ 1930	9,2	36,5	Prof. Wehnelt trotz Ventilator.
N	28. „ 1930	2,7	10,5	Institutsdirektor Vorderzimmer.
N	28. „ 1930	4,7	18,5	Institutsdirektor Hinterzimmer.
33*	21. Febr. 1930	19,0	81,5	Chemiker findet 55 γ/cbm.

Um diese Diskrepanz aufzuklären, wurde der Versuch am 21. Februar 1930 in Zimmer 33 wiederholt, das sich durch sehr hohen Hg-Gehalt auszeichnet. Es wurde darauf geachtet, daß die Tür während des drei Stunden dauernden Versuchs möglichst geschlossen blieb, also möglichst wenig Luftzug entstand. Das Zuleitungsrohr wurde möglichst frei im Raume angeordnet, um zufällige lokale höhere Konzentrationen auszuschließen. Wieder wurde das Absorptionsrohr möglichst an derselben Stelle gefüllt, wo sich auch das Ansaugrohr zum U-Rohr befand. Daß die Bedingungen in diesem Falle sehr gut waren, zeigt die Tatsache, daß alle vier physikalischen Messungen genau den gleichen Wert von 19,0% = 81,5 γ/cbm ergaben. Um zugleich zu kontrollieren, ob wirklich alles Hg im U-Rohr zurückbleibt,

wurde durch eine Hahnkombination ohne Unterbrechung des Versuchs die Luft, die das U-Rohr passiert hatte, durch das Absorptionsrohr geleitet; eine Erhöhung der Absorption war nicht festzustellen. Auch die Kontrolle, ob die Absorption nur auf Hg-Dampf zurückzuführen war, wurde vorgenommen. Das Licht der Primärlampe in der Anordnung wurde nicht absorbiert, es waren also keine störenden Gase vorhanden. Trotzdem ergab auch diesmal die chemische Analyse nur 8,24 γ für 150 Liter Luft $= 55\,\gamma$/cbm. Der immer noch vorhandene Unterschied der Ergebnisse kann möglicherweise auf die Unsicherheit des chemischen Verfahrens zurückgeführt werden. In den Arbeiten von Stock ist zwar kein Zweifel möglich an der Güte der chemischen Analyse, doch scheint die Fehlerquelle schon an der Unsicherheit bei der Kondensierung dieser geringen Hg-Mengen zu liegen. Aus den vorliegenden Arbeiten geht hervor, welche Schwierigkeiten bei der Kondensation von Hg-Dampf an Glas entstehen, dabei handelt es sich hier um erheblich größere Konzentrationen, als sie bei den Kontrollmessungen herrschten. Dieses scheint der Grund zu sein, der den Fehler der ersten Messung verursachte. Bei der zweiten konnte dieser nicht eintreten. denn wenn die zu gering gemessene Hg-Menge das U-Rohr passiert hätte, hätte man sie bei der Kontrolle nachweisen können. Ob die hier aufgetretene Diskrepanz auf Hg-Verluste zwischen Kondensation und Untersuchung oder auf andere Gründe zurückzuführen ist, ist schwer zu entscheiden.

Die Zuverlässigkeit der Kontrollmethode auf Benzol, die auf S. 745, Abs. 2 beschrieben ist, sei hier durch eine Messung belegt. Am 31. Januar wurden für Zimmer 33 gemessen:

mit Resonanzstrahlung 45% $\sim 220\,\gamma$/cbm,
mit Spiegel 4%

Darauf wurde über einem offenen Benzolgefäß Luft angesogen, bis die Resonanzstrahlung zu etwa 60% absorbiert wurde. Die entsprechende Absorption mit dem direkten Licht der Primärlampe betrug dann noch 50%. Die hier auftretende Abnahme der Absorption entsteht dadurch, daß noch einige Linien der Primärlampe photoelektrisch wirksam sind, die von Benzol nicht mehr absorbiert werden.

Vorteile des neuen Verfahrens. Der größte Vorteil ist zweifellos der, daß die ganze Messung in 5 Minuten ausgeführt werden kann. Ein komplizierter Aufbau am Ort der Untersuchung ist nicht erforderlich. Man kann im Laboratorium das Absorptionsrohr evakuieren, in das betreffende Zimmer gehen, dort den Hahn öffnen und die so gewonnene Füllung nachher im Laboratorium messen. Man braucht dazu nur ein Volumen von einem

Liter, kann also auch da messen, wo keine großen Volumina zur Verfügung stehen, z. B. im menschlichen Atem. Man kann bei entsprechender Änderung der Apparatur auch Dauerkontrollen ausführen. Bei dem heutigen Stand der Verstärker dürfte es nicht schwierig sein, die Absorptionsschwankungen aufzuzeichnen. Der Meßbereich ist ausreichend, da nach allgemeiner Auffassung die Gefährlichkeit bei etwa $10\,\gamma$/cbm beginnt. Wird an irgendeiner Stelle nicht ein Momentan-, sondern ein Mittelwert gesucht, so ist es leicht, mehrere Messungen auszuführen, die man entweder zeitlich oder räumlich verteilen kann.

Das chemische Verfahren dagegen hat nur die Möglichkeit, einen über Stunden erstreckten Mittelwert zu liefern, und ist schon dies langwierig und an die Anwesenheit einer Saugpumpe, der Gasuhr und der flüssigen Luft gebunden, so dauert die chemische Mikroanalyse bei sorgfältiger Arbeit noch fast eine Woche bis zum endgültigen Resultat. Dem gegenüber hat es den Vorteil des fast unbeschränkten Meßbereiches, da man die Wahl des angesaugten Volumens ja in der Hand hat.

Der Nachteil liegt in erster Linie in der ziemlich komplizierten und kostspieligen Apparatur, die nicht von jedermann bedient werden kann. Doch ist die chemische Mikroanalyse wohl auch nur von einem speziell ausgebildeten Chemiker durchzuführen.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. P. Pringsheim, dem ich für seine stete Förderung und manche Idee viel verdanke, ausgeführt. Herrn Geheimrat Nernst bin ich für die Überlassung der Institutsmittel sowie auch für sein besonderes förderndes Interesse an der Arbeit zu Dank verpflichtet. Durch seine Vermittlung erhielt ich auch manche Anregung von Herrn Prof. Stock, dessen Arbeiten über Hg-Vergiftungen einen Anlaß zu dieser Arbeit bildeten.

Numerische Berechnung der 2 *S*-Terme von Ortho- und Par-Helium.

Von **Egil A. Hylleraas** und **Bjarne Undheim** in Oslo.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1930.)

Es wird eine möglichst genaue Berechnung des Grundterms von Ortho-Helium und des zweiten *S*-Terms von Par-Helium durchgeführt. Im ersteren Falle erhält man praktisch absolute Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert, es ergibt sich sowohl theoretisch als experimentell die effektive Quantenzahl 1,689. Bei Par-Helium beträgt die Differenz zwischen dem beobachteten und dem berechneten Wert noch 7‰ der auf das „Leuchtelektron" bezogenen Energie oder 0,5‰ der Gesamtenergie. Anders ausgedrückt findet man bei der Berechnung die effektive Quantenzahl 1,858 gegen die experimentell bestimmte 1,851.

Einleitung. Unter den verschiedenen Zuständen des He-Atoms bieten die *S*-Zustände — ihrem wasserstoffunähnlichen Charakter entsprechend — der theoretischen Handhabung die größten Schwierigkeiten. In bekannten Arbeiten von Heisenberg* wird zuerst der qualitative Charakter der Heliumspektra klar erkannt. Auch sind dort die wasserstoffähnlicheren *P*-, *D*-, *F*-Terme usw. mit Erfolg quantitativ berechnet. Weiter ist bei dem Grundterm nach den letzten Arbeiten von Hylleraas** die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung als endgültig bewiesen zu betrachten.

Da der Grundterm, obwohl ein Par-Term, energetisch eine Mittelstellung zwischen den Par- und Ortho-Termen einnimmt, so wäre das ganze Energieproblem des Heliumatoms (abgesehen von der Feinstruktur) erst dann befriedigend gelöst, wenn man auch die höheren *S*-Terme berechnen könnte. Nun ist die Rydbergkorrektion dieser Terme von der Hauptquantenzahl $n = 2$ an praktisch konstant. Daher würde es wohl genügen, einige der ersten Terme oder noch besser die beiden Grenzfälle $n = 2$ und $n = \infty$ zu behandeln. Im letzteren Falle, also bei sehr hohen Quantenzahlen, läßt sich eine besondere Art von Störungsrechnung in Anwendung bringen, über die a. a. O. berichtet werden soll. Wenn auch die Resultate bei sehr hohen Quantenzahlen nicht ganz befriedigend sind, zeigen sie doch deutlich in die richtige Richtung hin und ergeben größen-

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 499, 1926.

** E. A. Hylleraas, Die Naturwissensch. **17**, 982, 1929; ZS. f. Phys. **65**, 209, 1930.

ordnungsgemäß die richtigen Rydbergkorrektionen der S-Terme. Um so besser ist aber die Übereinstimmung in dem hier behandelten Falle $n = 2$.

Der Grundterm von Ortho-Helium ist schon in einer früheren Arbeit von Hylleraas*, die das Vorbild dieser Arbeit ist, annähernd berechnet und in der zweiten Näherung bis auf etwa $6^0/_{00}$ in Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden. Eine entsprechende Berechnung des zweiten S-Terms von Par-Helium samt einer Verbesserung des Ortho-Terms, sind von Undheim in einer unveröffentlichten Examensarbeit durchgeführt. Um die Genauigkeit möglichst weit zu treiben, hat sodann Hylleraas die Rechnungen wieder aufgenommen und durch einige weitere Näherungen ergänzt. Diese Rechnungen bilden den Inhalt der vorliegenden Publikation, während aus den Rechnungen von Undheim nur einige fertige Resultate mitgeteilt werden sollen.

Das Eigenwertproblem und die Methode der Lösung. Das Eigenwertproblem der Helium-S-Terme kann, wie in der soeben zitierten Arbeit gezeigt worden ist, in der Form gegeben werden, die stationären Werte des folgenden Variationsproblems zu finden:

$$\frac{M-(L-L')}{N} = \lambda = \text{Extr.}, \tag{1}$$

wobei

$$M = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \Big\{ u(s^2-t^2)\Big[\Big(\frac{\partial\psi}{\partial s}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\psi}{\partial t}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial\psi}{\partial u}\Big)^2\Big] + 2s(u^2-t^2)\frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial u} + 2t(s^2-u^2)\frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial u}\Big\}, \tag{1a}$$

$$L = 2\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt\, su\,\psi^2, \tag{1b}$$

$$L' = \tfrac{1}{4}\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt\,(s^2-t^2)\,\psi^2, \tag{1c}$$

$$N = \tfrac{1}{8}\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt\, u\,(s^2-t^2)\,\psi^2. \tag{1d}$$

Die Bedeutung der Variablen, deren Anzahl von sechs auf drei reduziert ist, ist die folgende:

$$s = r_1 + r_2, \quad t = -r_1 + r_2, \quad u = r_{12}, \tag{2}$$

wobei r_1, r_2 und r_{12} die Abstände der Elektronen vom Kern und den gegenseitigen Abstand der Elektronen bedeuten, alles in der Längeneinheit

* E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929.

$\frac{a_H}{2Z} = \frac{a_H}{4}$ gemessen (a_H = Radius der Wasserstoffgrundbahn). Als Energieeinheit ist dementsprechend $Z^2 Rh = 4\,Rh$ gewählt.

Wie bekannt, erhält man bei Helium zwei Termsysteme, die sich durch die Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen unterscheiden:

$$\psi(r_1, r_2, r_{12}) = \psi(r_2, r_1, r_{12}) \quad \text{oder} \quad \psi(s, t, u) = \psi(s, -t, u)$$

bei Par-He und

$$\psi(r_1, r_2, r_{12}) = -\psi(r_2, r_1, r_{12}) \quad \text{oder} \quad \psi(s, t, u) = -\psi(s, -t, u)$$

bei Ortho-He. Durch Halbierung des Integrationsgebiets und Beschränkung der Variablen auf $t > 0$ bzw. $r_2 > r_1$ gelingt es, das Par-He- und das Ortho-He-Problem in zwei voneinander unabhängige Probleme zu trennen, indem man den Symmetrieeigenschaften entsprechende Randbedingungen

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \psi = 0 \text{ für Par-He bzw. Ortho-He}$$

auf der „Schnittlinie" $t = 0$ einführt. In dieser Fassung ist der erste Ortho-Term als ein absolutes Minimum, und der entsprechende Zustand als ein Grundzustand definiert, während der zweite Par-Term erst durch Einführung einer Nebenbedingung (Orthogonalitätsbedingung zu der ersten Eigenfunktion) als Minimum definiert werden kann.

Theoretisch läßt sich das Problem in der Weise behandeln, daß man die gesuchte Lösung nach irgendeinem vollständigen Funktionensystem entwickelt, das den Randbedingungen und sonstigen allgemeinen Bedingungen genügt. Die Entwicklungskoeffizienten werden dann mit Hilfe der Extremumsbedingung bestimmt. Praktisch läßt sich aber nur eine beschränkte Anzahl von Gliedern berücksichtigen, daher hängt der Erfolg der Rechnungen sehr von der glücklichen Wahl des Funktionensystems ab. Infolgedessen ist es vorteilhaft, schon in diesem System eine gewisse Variationsmöglichkeit zuzulassen, eine Methode, die ich „Variation der Argumente" genannt habe. Ein Sonderfall dieser Methode ist die Variation der Längeneinheit oder „Streckung des Grundgebiets", eine Methode, die zuerst Kellner* unter dem Gesichtspunkt reduzierter effektiver Kernladung eingeführt hat. Diese Variation können wir aber sogleich berücksichtigen. In der Tat, nimmt man als Längeneinheit $a_H/4\,k$, so läßt sich das Eigenwertproblem schreiben:

$$\frac{k^3 M - k(L - L')}{N} = \lambda = \text{Extr.}, \qquad (1')$$

* G. W. Kellner, ZS. f. Phys. **44**, 91, 1927.

mit ganz derselben Bedeutung von M, L, L' und N wie in (1a), (1b), (1c), (1d). Die Bestimmung von k im Einklang mit den Extremumsforderungen hängt aufs engste mit dem Virialsatz zusammen (doppelte kinetische Energie + potentielle Energie = Null), wie Fock* allgemein gezeigt hat.

Wir schreiben also zunächst die gesuchte Extremumsfunktion nach einem Funktionensystem ψ_i entwickelt:

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i, \tag{3}$$

und führen die Integrale M, L, L' und N in quadratische Formen der noch unbekannten Koeffizienten c_i über,

$$\left.\begin{aligned} M &= \sum_{i,j} M_{ij} c_i c_j, \quad L = \sum_{i,j} L_{ij} c_i c_j, \\ L' &= \sum_{i,j} L'_{ij} c_i c_j, \quad N = \sum_{i,j} N_{ij} c_i c_j, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wobei die Ausdrücke für M_{ij}, L_{ij}, L'_{ij} und N_{ij} aus (1a), (1b), (1c), (1d) hervorgehen, wenn man dort

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)^2, \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2, \left(\frac{\partial \psi}{\partial u}\right)^2, 2\frac{\partial \psi}{\partial s}\frac{\partial \psi}{\partial u}, 2\frac{\partial \psi}{\partial t}\frac{\partial \psi}{\partial u} \text{ und } \psi^2$$

der Reihe nach durch

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial s}\frac{\partial \psi_j}{\partial s}, \frac{\partial \psi_i}{\partial t}\frac{\partial \psi_j}{\partial t}, \frac{\partial \psi_i}{\partial u}\frac{\partial \psi_j}{\partial u}, \frac{\partial \psi_i}{\partial s}\frac{\partial \psi_j}{\partial u} + \frac{\partial \psi_j}{\partial s}\frac{\partial \psi_i}{\partial u},$$

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial t}\frac{\partial \psi_j}{\partial u} + \frac{\partial \psi_j}{\partial t}\frac{\partial \psi_i}{\partial u} \text{ und } \psi_i \psi_j$$

ersetzt. Wir schreiben nun die Gleichung (1′) in der Form

$$\sum_{i,j} (\lambda N_{ij} + k(L_{ij} - L'_{ij}) - k^2 M_{ij}) c_i c_j = 0, \tag{5}$$

die also vorläufig nur die funktionelle Abhängigkeit des λ von den Koeffizienten c_i bestimmt. Differenzieren wir aber die Gleichung nach den c_i und setzen $\frac{\partial \lambda}{\partial c_i} = 0$, so erhalten wir ein System von linearen Gleichungen in den c_i,

$$\sum_i (\lambda N_{ij} + k(L_{ij} - L'_{ij}) - k^2 M_{ij}) c_i = 0. \tag{6}$$

Diese Gleichungen sind aber nur lösbar, wenn ihre Determinante gleich Null ist:

$$D = |D_{ij}| = |N_{ij} + k(L_{ij} - L'_{ij}) - k^2 M_{ij}| = 0. \tag{7}$$

* V. Fock, ZS. f. Phys. **63**, 855, 1930.

Die Wurzeln dieser algebraischen Gleichung in λ sind, wenn das System ψ_i vollständig ist, die gesuchten stationären Werte unseres Variationsproblems. Praktisch muß man sich aber auf eine endliche Anzahl von Gliedern in Gleichung (3) beschränken und erhält somit nur Näherungswerte der Wurzeln, die aber mit wachsender Anzahl von Gliedern in (3), unabhängig von k oder sonstigen „Variationen der Argumente" in den Funktionen ψ_i, sich immer mehr den exakten Wurzeln nähern.

Es ist nun von Interesse, zu wissen, *in welcher Weise* sie sich den betreffenden Grenzwerten nähern. Bei dem Grundterm ist die Sache klar, denn dieser ist ja als ein absolutes Minimum definiert. Die Näherungswerte kommen daher immer zu groß aus und nähern sich monoton dem Grenzwert. Dies wäre auch bei einem höheren, z. B. dem n-ten Eigenwert, der Fall, wenn die entsprechende Näherungsfunktion orthogonal wäre zu den $n-1$ ersten exakten Eigenfunktionen. Sie ist aber nicht orthogonal zu diesen Funktionen selbst, sondern zu den der betreffenden Näherung entsprechenden $n-1$ ersten Näherungslösungen. Trotzdem gilt aber auch bei der in Gleichung (5), (6), (7) beschriebenen Methode der Satz: *Jeder Näherungswert eines Eigenwertes λ nähert sich mit wachsender Anzahl von Gliedern in der Entwicklung* (3) *monoton und von oben an dem entsprechenden exakten Eigenwert.*

Um dies zu zeigen, denken wir uns die c_i mit Hilfe einer linearen Transformation durch neue Variable x_i ersetzt, in der Weise, daß die quadratische Form $N = \sum_{i,j} N_{ij} c_i c_j$ in die Einheitsform

$$N = \sum_i x_i^2 \tag{8}$$

übergeht. Dies ist wegen des positiv definierten Charakters von N immer möglich, und die Transformation läßt sich überdies so spezialisieren, daß der Fall $c_n = c_{n+1} = \cdots = 0$ dem Fall $x_n = x_{n+1} = \cdots = 0$ entspricht. Durch diese Transformation geht $k^2 M - k(L - L')$ in die neue quadratische Form

$$A = \sum_{i,j} a_{ij} x_i x_j \tag{9}$$

über. Die stationären Werte von A unter der Nebenbedingung $N = 1$ oder die „charakteristischen Zahlen" von A sind unsere gesuchten Eigenwerte. Betrachten wir nun die endlichen quadratischen Formen

$$A^{(n)} = \sum_{i,j=1}^{n} a_{ij} x_i x_j \tag{10}$$

und

$$A^{(n+1)} = \sum_{i,j=1}^{n+1} a_{ij} x_i x_j, \tag{11}$$

so sind ihre charakteristischen Zahlen Näherungswerte der n bzw. $n+1$ ersten Eigenwerte unseres Problems, entsprechend der n-ten bzw. $(n+1)$ten Näherung. Nach allgemeinen Sätzen über quadratische Formen ist aber bekannt, daß die h-te charakteristische Zahl von (10) zwischen der h-ten und $(h+1)$-ten charakteristischen Zahl von (11) liegt, denn (10) geht ja aus (11) durch Auferlegung der homogenen linearen Bindung $x_{n+1}=0$ der Variablen x_i hervor. Anders ausgedrückt ist also

$$\varkappa_h^{(n)} > \varkappa_h^{(n+1)} > \varkappa_h^{(n+2)} > \cdots,$$

wobei $\varkappa_h$ die h-te charakteristische Zahl der sukzessiven Formen $A^{(n)}$, $A^{(n+1)}$, $A^{(n+2)}$ usw. bedeutet. Hiermit ist unsere Behauptung erwiesen.

Bei den Rechnungen brauchen wir uns daher nur um die Wurzel, die uns gerade interessiert, zu kümmern und für diese einen möglichst kleinen Wert zu erzwingen suchen, für welchen Zweck die Methode der „Variation der Argumente" sehr effektiv ist. Ob dabei die Näherungswerte der anderen Wurzeln schlecht oder gut sind, ist ohne Bedeutung.

Spezielle Rechnungen bei den Helium-2 S-Termen. Wir studieren zunächst die Eigenfunktionen, die beim Weglassen von L' in Gleichung (1′) bzw. $1/r_{12}$ in der potentiellen Energie hervorgehen. Sie sind die in bezug auf r_1 und r_2 symmetrisierten bzw. antisymmetrisierten Produkte zweier Eigenfunktionen eines Keplerproblems mit der der Kernladung 2 und lauten, bis auf uninteressante Normierungsfaktoren:

$$\left.\begin{aligned} \text{Par-He:}\quad & \psi = e^{-\frac{3}{8}s}\left\{\left(1-\frac{s}{8}\right)\mathfrak{Cof}\,\frac{1}{8}t - \frac{1}{8}t\,\mathfrak{Sin}\,\frac{1}{8}t\right\}, \\ \text{Ortho-He:}\quad & \psi = e^{-\frac{3}{8}s}\left\{\left(\frac{s}{8}-1\right)\mathfrak{Sin}\,\frac{1}{8}t + \frac{1}{8}t\,\mathfrak{Cof}\,\frac{1}{8}t\right\} \end{aligned}\right| \tag{12}$$

oder, wenn wir die Längeneinheit mit $\frac{3}{4}$ dividieren, d. h. in (1′) $k=\frac{3}{4}$ wählen,

$$\left.\begin{aligned} \text{Par-He:}\quad & \psi = e^{-\frac{s}{2}}\left\{\left(1-\frac{s}{6}\right)\mathfrak{Cof}\,\frac{1}{6}t - \frac{1}{6}t\,\mathfrak{Sin}\,\frac{1}{6}t\right\}, \\ \text{Ortho-He:}\quad & \psi = e^{-\frac{s}{2}}\left\{\left(\frac{s}{6}-1\right)\mathfrak{Sin}\,\frac{1}{6}t + \frac{1}{6}t\,\mathfrak{Cof}\,\frac{1}{6}t\right\}. \end{aligned}\right| \tag{12a}$$

Nehmen wir dagegen für das „äußere" Elektron eine Wasserstoffeigenfunktion, entsprechend der mittleren Kernabschirmung 1, so erhalten

wir in der Längeneinheit $\frac{a_H}{4 \cdot 0{,}625}$ ausgedrückt, also mit $k = \frac{5}{8}$ die Näherungslösungen

$$\left.\begin{aligned} \text{Par-He:}\quad & \psi = e^{-\frac{s}{2}}\left\{\left(1 - \frac{s}{10}\right)\operatorname{Cof}\frac{3}{10}t - \frac{t}{10}\operatorname{Sin}\frac{3}{10}t\right\}, \\ \text{Ortho-He:}\quad & \psi = e^{-\frac{s}{2}}\left\{\left(\frac{s}{10} - 1\right)\operatorname{Sin}\frac{3}{10}t + \frac{t}{10}\operatorname{Cof}\frac{3}{10}t\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Sowohl (12a) als (13) sind Spezialfälle von

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3, \tag{14}$$

$$\text{Par-He:}\quad \psi_1 = e^{-\frac{s}{2}}\operatorname{Cof} c\frac{t}{2},\quad \psi_2 = s\psi_1,\quad \psi_3 = te^{-\frac{s}{2}}\operatorname{Sin} c\frac{t}{2}, \tag{14a}$$

$$\text{Ortho-He:}\quad \psi_1 = e^{-\frac{s}{2}}\operatorname{Sin} c\frac{t}{2},\quad \psi_2 = s\psi_1,\quad \psi_3 = te^{-\frac{s}{2}}\operatorname{Cof} c\frac{t}{2}. \tag{14b}$$

Es ist daher wahrscheinlich, daß man mit Hilfe von Funktionen der Form (14), (14a), (14b), also in der dritten Näherung, sehr gute Annäherungen erhalten kann. Um die linearen Entwicklungskoeffizienten c_1, c_2, c_3 brauchen wir uns dabei gar nicht zu kümmern, denn diese kommen in der Säkulargleichung (7) nicht mehr vor, sie stellen sich also gewissermaßen von selbst richtig ein. Nur die in den Argumenten der Hyperbelfunktionen vorkommende Größe c [und selbstverständlich auch k in Gleichung (1′)] muß für sich variiert werden. Wir müssen also eine Doppelreihe von Rechnungen durchführen und so den tiefsten Näherungswert nehmen.

Die Minima, die in dieser Weise ermittelt wurden, ergaben sich zu

$$\text{Par-He:}\ \lambda = -1{,}07190,\quad (\text{exp. } \lambda = -1{,}07229),$$
$$\text{Ortho-He:}\ \lambda = -1{,}08712,\quad (\text{exp. } \lambda = -1{,}08762),$$

und zwar mußten dabei die folgenden Werte von c und k gewählt werden:

$$\text{Par-He:}\ c = 0{,}57,\quad k = 0{,}65,$$
$$\text{Ortho-He:}\ c = 0{,}53,\quad k = 0{,}66.$$

Es ist interessant, diese Werte mit den aus (12a) und (13) fließenden Werten

$$c = \tfrac{1}{3},\quad k = 0{,}75 \text{ bzw. } c = 0{,}6,\quad k = 0{,}625,$$

zu vergleichen. Wie man sieht, erhält man sowohl bei Par-He als bei Ortho-He Zwischenwerte, die aber dem Fall (13) bedeutend näherkommen als (12a). Die Entwicklungskoeffizienten c_1, c_2, c_3 lassen sich auch ohne Mühe bestimmen, sind aber hier nicht von wesentlichem Interesse.

Diese Rechnungen dritter Näherung stimmen bei Ortho-He praktisch mit den früheren Rechnungen zweiter Näherung von Hylleraas, wobei statt der Funktionen ψ_1 und ψ_3 der Gleichung (14b) nur die eine Funktion

$$t^2 e^{-\frac{s}{2}} \operatorname{Sin} \frac{c}{2} t$$

herangezogen wurde. Dies Resultat wurde von Undheim kontrolliert, und es gelang ihm durch Heranziehung eines von $u = r_{12}$ abhängigen Gliedes, also in der dritten Näherung, den Wert

$$\lambda = -1{,}08749$$

zu erreichen.

Bei Par-He dagegen waren die Bemühungen, den gefundenen Wert durch Berücksichtigung der u-Koordinate zu verbessern, zunächst ohne Erfolg. Die Heranziehung eines einzigen Gliedes, $\psi_4 = u\psi_1$, wie es Undheim versuchte, half gar nicht. Dies deuteten wir in folgender Weise: Die Eigenfunktion hat einen Knoten, ist also in einem Gebiet positiv, in einem anderen Gebiet negativ. Ein einziges Glied, wie z. B. $\psi_4 = u\psi_1$, wird also die absolute Größe von ψ zum Teil größer, zum Teil kleiner machen. Die Funktion ist also nicht im Einklang mit der Tatsache, daß bei gegebenen r_1 und r_2 ein großer Wert von r_{12} wahrscheinlicher sein muß als ein kleiner Wert, denn die Wahrscheinlichkeit einer gegebenen Konfiguration wird ja durch ψ^2 gemessen.

Wir versuchten daher, den Ausdruck (14) mit $(1 + c'u)$ zu multiplizieren. Diese dritte Näherung

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3, \tag{15}$$

$$\varphi_1 = \psi_1(1 + c'u), \quad \varphi_2 = \psi_2(1 + c'u), \quad \varphi_3 = \psi_3(1 + c'u) \tag{15a}$$

mit den neuen Variationsmöglichkeiten in c' wurde von Undheim versucht, aber wieder ohne Erfolg. Ebenso erfolglos waren Versuche von Hylleraas mit

$$\varphi_1 = \psi_1 e^{c'u}, \quad \varphi_2 = \psi_2 e^{c'u}, \quad \varphi_3 = \psi_3 e^{c'u}. \tag{15b}$$

Schließlich hat dann Hylleraas die Rechnungen sechster Näherung durchgeführt mit den Funktionen ψ_1, ψ_2, ψ_3 der Gleichung (14a) und außerdem mit den drei von u abhängigen Funktionen

$$\psi_4 = u\psi_1, \quad \psi_5 = u\psi_2, \quad \psi_6 = u\psi_3 \tag{16}$$

nach dem Ansatz

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5 + c_6\psi_6. \tag{16a}$$

Es ergab sich schließlich nach einer Reihe von langweiligen und mühsamen Rechnungen der Wert

$$\underline{\lambda = -1{,}07245,} \quad (\text{exp. } \lambda = -1{,}07299),$$

bei $c = 0{,}55$ und $k = 0{,}67$, wodurch also der Unterschied von dem Beobachtungswert auf die Hälfte reduziert ist gegenüber den Rechnungen dritter Näherung. Eine Proportionalität zwischen den c_4, c_5, c_6 und den c_1, c_2, c_3, wie der Ansatz (14a) voraussetzte, ist nicht vorhanden, welches den dortigen Mißerfolg erklärt.

Eine entsprechende Berechnung des Ortho-Terms ergab praktische Übereinstimmung mit der Beobachtung, nämlich

$$\underline{\lambda = -1{,}08761,} \quad (\text{exp. } \lambda = -1{,}08762),$$

ebenfalls bei $c = 0{,}55$, dagegen bei $k = 0{,}66$.

Wie man sieht, ist die Verbesserung des Termwertes durch diese Berücksichtigung der Koordinate u ungefähr dieselbe bei Ortho- und bei Par-He. Dies könnte darauf hindeuten, daß die dritte Näherung bei Par-He schlechter ist als bei Ortho-He, und daß man zuerst noch einige nur von s und t abhängige Glieder heranziehen müßte. Versuche in dieser Richtung sind angestellt, doch sind wir bei Vernachlässigung der Abhängigkeit von u niemals über $\lambda = -1{,}0720$ bei Par-He hinausgekommen. Wir neigen daher zu der Ansicht, daß die ganze Differenz, etwa 0,0010, auf die Abhängigkeit der Eigenfunktion von der u-Koordinate zu verschieben ist, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Ortho-He, wo der Einfluß der u-Koordinate nur 0,0005 oder die Hälfte beträgt. Dies ist durchaus verständlich, denn die Ortho-Funktion ist bei $u = 0$, also auch bei $t = 0$, identisch gleich Null wegen der Antisymmetrie und daher bei kleinen u immer sehr klein. Daher ist die Tatsache, daß eine unmittelbare Annäherung der Elektronen aneinander sehr unwahrscheinlich ist, in der Eigenfunktion schon durch die Antisymmetrie weitgehend berücksichtigt.

Daß der Einfluß der u-Koordinate auf den Eigenwert bei Par-He die für die Übereinstimmung erforderliche Größe, etwa 0,0010, wirklich erreicht, haben wir also nicht beweisen können. Ein paar weitere Näherungen sind versucht. Da sie aber in den ersten Versuchen keine wesentlichen Verbesserungen versprachen, wurden sie wegen der ungemein großen rechnerischen Schwierigkeiten wieder aufgegeben. Trotzdem dürfen wir wohl auch bei Par-He an die absolute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nicht zweifeln. Daß die Übereinstimmung schon recht gut ist, zeigt sich am deutlichsten, wenn wir die berechneten „effektiven

Quantenzahlen" n^* oder die entsprechenden Rydbergkorrektionen δ mit den Beobachtungswerten bis zur dritten Dezimale vergleichen:

$$\begin{aligned} \text{Par-He:}\quad & n^* = 1{,}851, && (\text{exp. } n^* = 1{,}858),\\ & \delta = -0{,}149, && (\text{exp. } \delta = -0{,}142),\\ \text{Ortho-He:}\quad & n^* = 1{,}689, && (\text{exp. } n^* = 1{,}689),\\ & \delta = -0{,}311, && (\text{exp. } \delta = -0{,}311), \end{aligned}$$

Selbst bei Par-He beträgt also der Unterschied nur 3 bis 4‰ in der effektiven Quantenzahl, entsprechend 7‰ in der „Energie des Leuchtelektrons" und 0,5‰ in der Gesamtenergie.

Wir möchten noch hinzufügen, daß der Einfluß der U-Koordinate auf den Eigenwert 1 S des Grundzustandes von der Größe 1,4518—1,4388† = 0,0130 ist, also auch prozentisch bedeutend größer als bei den 2 S-Termen

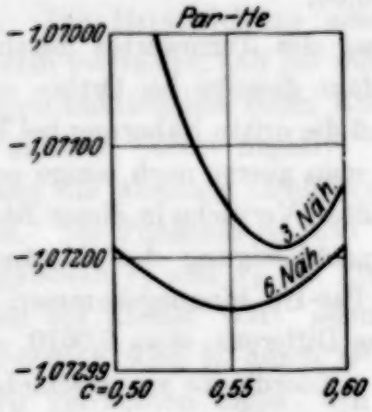


Fig. 1.

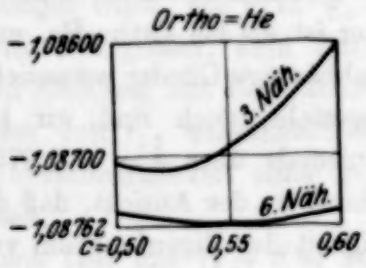


Fig. 2.

Es ist daher wahrscheinlich, daß man bei etwas höheren Quantenzahlen die Abhängigkeit der Eigenfunktionen von der der Koordinate $u = r_{12}$ praktisch vernachlässigen darf, welches der vielbenutzten Methode, die wirklichen Felder durch Zentralfelder zu ersetzen, entspricht. Nur in der Rydbergkorrektion dürfte diese Vereinfachung sich noch um etwa eine Einheit in der zweiten Dezimale merkbar machen††.

Fig. 1 und 2 geben ein paar Schaubilder, die die Abhängigkeit des Minimalwertes λ von der Größe c zeigen, bei dem entsprechenden günstigsten Wert von k, der übrigens nicht viel variiert. Die beiden Kurven stellen

† Nach früheren Rechnungen von Hylleraas.

†† Bemerkung bei der Korrektur: In der Tat macht die Vernachlässigung von u einen Fehler in der Rydbergkorrektion, der etwas größer ist für den 2 S-Term als für den 1 S-Term. Rechnungen bei hohen Quantenzahlen machen es wahrscheinlich, daß der Fehler hier auf etwa 4 bis 5 Einheiten in der zweiten Dezimale angestiegen ist.

die dritte bzw. sechste Näherung dar. Die Begrenzung unten entspricht dem experimentellen Wert.

Im folgenden werden die für die Rechnungen sechster Näherung nötigen Formeln der Größen M_{ij}, L_{ij}, L'_{ij} und N_{ij} gegeben. Es wird dabei von den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} A_n = \frac{1}{(1-c)^n} + \frac{1}{(1+c)^n} \pm 2, \quad B_n = \frac{1}{(1-c)^n} - \frac{1}{(1+c)^n}, \\ C_n = \frac{1}{(1-c)^n} + \frac{1}{(1+c)^n} \mp 2, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Gebrauch gemacht, wobei im Falle von Par-He das obere, im Falle von Ortho-He das untere Vorzeichen zu nehmen ist. Dann lassen sich auch die Formeln selbst gemeinsam schreiben, nur kommen in den Ausdrücken für M_{ij} zum Teil doppelte Vorzeichen vor, die in derselben Weise zu verstehen sind.

Tabelle 1. N_{ij}. Par-He, $c = 0{,}55$.

j	$i=1$	2	3	4	5	6
1	7,89383	62,6996	27,8848	50,0950	502,672	276,377
2		614,801	319,825	502,672	6070,19	3725,11
3			214,604	276,377	3725,11	2675,90
4				426,702	5231,92	3306,01
5					75343,7	51375,2
6						38735,1

Tabelle 2. $L_{ij} - L'_{ij}$. Par-He, $c = 0{,}55$.

j	$i=1$	2	3	4	5	6
1	27,91141	197,0269	104,4907	165,7491	1537,613	987,487
2		1787,476	1100,572	1537,613	17609,09	12446,91
3			817,643	987,487	12446,91	9806,73
4				1355,821	15756,33	11391,98
5					218321,2	167764,6
6						137559,0

Tabelle 3. M_{ij}. Par-He, $c = 0{,}55$.

j	$i=1$	2	3	4	5	6
1	18,14342	117,2371	81,2063	105,2543	927,342	753,115
2		1061,471	806,745	965,028	10918,81	9136,91
3			727,406	773,842	9195,16	8377,62
4				927,178	10454,52	8893,54
5					143809,9	125311,8
6						115360,4

Tabelle 4. N_{ij}. Ortho-He, $c = 0{,}55$.

j	$i=1$	2	3	4	5	6
1	3,89383	38,6996	27,8848	32,5950	380,172	276,377
2		446,801	319,825	380,172	5090,19	3725,11
3			238,604	276,377	3725,11	2829,90
4				330,702	4463,92	3306,01
5					68431,7	51375,2
6						39887,1

Tabelle 5. $L_{ij} - L'_{ij}$. Ortho-He, $c = 0{,}55$.

j	$i=1$	2	3	4	5	6
1	14,41141	129,5269	104,4907	113,7491	1225,613	987,487
2		1382,476	1100,572	1225,613	15425,09	12446,91
3			904,643	987,487	12446,91	10318,73
4				1102,821	13985,33	11391,98
5					204153,2	167764,6
6						141091,0

Tabelle 6. M_{ij}. Ortho-He, $c = 0{,}55$.

j	$i=1$	2	3	4	5	6
1	12,56342	99,7571	90,0063	90,8418	886,454	797,115
2		987,111	859,545	904,140	10691,71	9444,91
3			792,886	806,842	9426,16	8696,45
4				857,258	10151,16	9104,74
5					142231,7	127001,4
6						117255,4

Endlich werden in den Tabellen 1 bis 6 die ausgerechneten Werte für den Spezialfall $c = 0{,}55$ angegeben, der ja nach den Figuren sowohl für Par-He als für Ortho-He der günstigste ist.

$$N_{11} = \tfrac{1}{8}(2A_3 + 3A_2 + 3A_1),$$
$$N_{12} = \tfrac{1}{8}(6A_4 + 12A_3 + 15A_2 + 15A_1),$$
$$N_{13} = \tfrac{1}{8}(6B_4 + 6B_3 + 3B_2),$$
$$N_{22} = \tfrac{1}{8}(24A_5 + 54A_4 + 78A_3 + 90A_2 + 90A_1),$$
$$N_{23} = \tfrac{1}{8}(24B_5 + 36B_4 + 30B_3 + 15B_2),$$
$$N_{33} = \tfrac{1}{8}(24C_5 + 18C_4 + 6C_3),$$

$$L_{11} = 4N_{11},\quad L_{12} = 4N_{12} - 4N_{11},\quad L_{13} = 4N_{13},$$
$$L_{22} = 4N_{22} - 8N_{12},\quad L_{23} = 4N_{23} - 4N_{13},\quad L_{33} = 4N_{33},$$

$$L'_{11} = \tfrac{1}{8}(2A_2 + 3A_1),\quad L'_{12} = \tfrac{1}{8}(4A_3 + 9A_2 + 12A_1),$$
$$L'_{13} = \tfrac{1}{8}(4B_3 + 3B_2),\quad L'_{22} = \tfrac{1}{8}(12A_4 + 30A_3 + 48A_2 + 60A_1),$$
$$L'_{23} = \tfrac{1}{8}(12B_4 + 18B_3 + 12B_2),\quad L'_{33} = \tfrac{1}{8}(12C_4 + 6C_3),$$

$$M_{11} = 2(1+c^2)N_{11} \mp 8c^2, \quad M_{12} = 2(1+c^2)N_{12} - 4N_{11} \pm 48c^2,$$
$$M_{13} = 2(1+c^2)N_{13} + 4cN_{11} \mp 16c,$$
$$M_{22} = 2(1+c^2)N_{22} - 8N_{12} + 8N_{11} \mp 336c^2,$$
$$M_{23} = 2(1+c^2)N_{23} - 4N_{13} + 4cN_{12} \mp 96c,$$
$$M_{33} = 2(1+c^2)N_{33} + 8N_{11} \mp 32 + 8cN_{13} \pm 48c^2,$$

$$N_{14} = \tfrac{1}{8}(6A_4 + 9A_3 + 10A_2 + 10A_1),$$
$$N_{15} = \tfrac{1}{8}(24A_5 + 45A_4 + 56A_3 + 60A_2 + 60A_1) = N_{24},$$
$$N_{25} = \tfrac{1}{8}(120A_6 + 252A_5 + 348A_4 + 400A_3 + 420A_2 + 420A_1),$$
$$N_{16} = \tfrac{1}{8}(24B_5 + 27B_4 + 20B_3 + 10B_2) = N_{34},$$
$$N_{26} = \tfrac{1}{8}(120B_6 + 180B_5 + 168B_4 + 120B_3 + 60B_2) = N_{35},$$
$$N_{36} = \tfrac{1}{8}(120C_6 + 108C_5 + 60C_4 + 20C_3),$$

$$L_{14} = 3A_4 + 4(A_3 + A_2 + A_1),$$
$$L_{15} = 12A_5 + 18A_4 + 20(A_3 + A_2 + A_1) = L_{24},$$
$$L_{25} = 60A_3 + 96A_5 + 114A_4 + 120(A_3 + A_2 + A_1),$$
$$L_{16} = 12B_5 + 12B_4 + 8B_3 + 4B_2 = L_{34},$$
$$L_{26} = 60B_6 + 72B_5 + 60B_4 + 40B_3 + 20B_2 = L_{35},$$
$$L_{36} = 60C_6 + 48C_5 + 24C_4 + 8C_3,$$

$$L'_{14} = 2N_{11}, \quad L'_{15} = L'_{24} = 2N_{12}, \quad L'_{25} = 2N_{22},$$
$$L'_{16} = L'_{34} = 2N_{13}, \quad L'_{26} = L'_{35} = 2N_{23}, \quad L'_{36} = 2N_{33},$$

$$M_{14} = 2(1+c^2)N_{14} \mp 35c^3 - \frac{1}{2}(A_3 + 2A_2 + 2A_1) + \frac{c}{2}(B_3 + B_2),$$

$$M_{15} = 2(1+c^2)N_{15} \mp 245c^2 - 4N_{14} - \frac{1}{2}(3A_4 + 7A_3 + 10A_2 + 10A_1) + \frac{c}{2}(3B_4 + 5B_3 + 4B_2),$$

$$M_{24} = M_{15} + (A_3 + 2A_2 + 2A_1),$$

$$M_{25} = 2(1+c^2)N_{25} \mp 1960c^2 - 8N_{15} + 8N_{14} - (6A_5 + 12A_4 + 17A_3 + 20A_2 + 20A_1) + c(6B_5 + 12B_4 + 14B_3 + 10B_2),$$

$$M_{16} = 2(1+c^2)N_{16} + 4cN_{14} \mp 70c - \frac{1}{2}(3B_4 + 4B_3 + 2B_2) + \frac{c}{2}(3C_4 + 2C_3),$$

$$M_{34} = M_{16} + (B_3 + B_2) \pm 10c,$$

$$M_{26} = 2(1+c^2)N_{26} - 4N_{16} + 4cN_{15} \mp 490c - (6B_5 + 7{,}5B_4 + 6B_3 + 3B_2) + c(6C_5 + 7{,}5C_4 + 4C_3),$$

$$M_{35} = M_{26} + (B_3 + 2B_2) \pm 70c,$$

$$M_{36} = 2(1+c^2)N_{36} \pm 308c^2 + 8cN_{16} + 8N_{14} \mp 140 - (6C_5 + 3C_4) + c(6B_5 + 3B_4),$$

$$N_{44} = \tfrac{1}{8}(24\,A_5 + 36\,A_4 + 42\,A_3 + 45\,A_2 + 45\,A_1),$$
$$N_{45} = \tfrac{1}{8}(120\,A_6 + 216\,A_5 + 270\,A_4 + 300\,A_3 + 315\,A_2 + 315\,A_1),$$
$$N_{55} = \tfrac{1}{8}(720\,A_7 + 1440\,A_6 + 1944\,A_5 + 2250\,A_4 + 2430\,A_3 + 2520\,A_2 + 2520\,A_1),$$
$$N_{46} = \tfrac{1}{8}(120\,B_6 + 144\,B_5 + 126\,B_4 + 90\,B_3 + 45\,B_2),$$
$$N_{56} = \tfrac{1}{8}(720\,B_7 + 1080\,B_6 + 1080\,B_5 + 900\,B_4 + 630\,B_3 + 315\,B_2),$$
$$N_{66} = \tfrac{1}{8}(720\,C_7 + 720\,C_6 + 504\,C_5 + 270\,C_4 + 90\,C_3),$$

$$L_{44} = 12\,A_5 + 15\,(A_4 + A_3 + A_2 + A_1),$$
$$L_{45} = 60\,A_6 + 84\,A_5 + 90\,(A_4 + A_3 + A_2 + A_1),$$
$$L_{55} = 360\,A_7 + 540\,A_6 + 612\,A_5 + 630\,(A_4 + A_3 + A_2 + A_1),$$
$$L_{46} = 60\,B_6 + 15\,(4\,B_5 + 3\,B_4 + 2\,B_3 + B_2),$$
$$L_{56} = 360\,B_7 + 420\,B_6 + 90\,(4\,B_5 + 3\,B_4 + 2\,B_3 + B_2),$$
$$L_{66} = 360\,C_7 + 300\,C_6 + 180\,C_5 + 90\,C_4 + 30\,C_3,$$

$$L'_{44} = 2\,N_{14},\quad L'_{45} = 2\,N_{15},\quad L'_{55} = 2\,N_{25},\quad L'_{46} = 2\,N_{16},\quad L'_{56} = 2\,N_{26},$$
$$L'_{66} = 2\,N_{36},$$

$$M_{44} = 2\,(1 + c^2)\,N_{44} \mp 192\,c^2 + 8\,N_{11} - 4\,N_{12} + 4\,cN_{13},$$
$$M_{45} = 2\,(1 + c^2)\,N_{45} \mp 1536\,c^2 - 4\,N_{44} + 12\,N_{12} - 4\,N_{22} + 4\,cN_{23},$$
$$M_{55} = 2\,(1 + c^2)\,N_{55} \mp 13824\,c^2 - 8\,N_{45} + 8\,N_{44} + 16\,N_{22} - (60\,A_6 + 144\,A_5 + 225\,A_4 + 285\,A_3 + 315\,A_2 + 315\,A_1) + c\,(60\,B_6 + 108\,B_5 + 117\,B_4 + 90\,B_3 + 45\,B_2),$$
$$M_{46} = 2\,(1 + c^2)\,N_{46} + 12\,N_{13} + 4\,cN_{44} + 4\,cN_{23} - 4\,N_{23} \mp 336\,c,$$
$$M_{56} = 2\,(1 + c^2)\,N_{56} - 4\,N_{46} + 4\,cN_{45} \mp 3072\,c + 16\,N_{23} - (60\,B_6 + 108\,B_5 + 117\,B_4 + 90\,B_3 + 45\,B_2) + c\,(60\,C_6 + 72\,C_5 + 45\,C_4 + 15\,C_3) \pm 384\,c,$$
$$M_{66} = 2\,(1 + c^2)\,N_{66} \pm 2304\,c^2 + 8\,cN_{46} + 8\,N_{44} \mp 768 + 16\,N_{33} - (60\,C_6 + 72\,C_5 + 45\,C_4 + 15\,C_3) + c\,(60\,B_6 + 36\,B_5 + 9\,B_4).$$

Oslo, Universitetets Fysiske Institut, September 1930.

Die Richtungsverteilung der von gestreuten γ-Strahlen erzeugten Rückstoßstrahlen.

Von D. Skobelzyn, zurzeit in Paris.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. September 1930.)

Es wird über einen Versuch, die Richtungsverteilung der Comptonschen Rückstoßelektronen mittels der Nebelkammermethode zu ermitteln, berichtet. Das Meßverfahren wird beschrieben und die Ergebnisse zweier, insgesamt 1370 Messungen umfassenden Versuchsserien mitgeteilt. Es besteht ein schroffer Widerspruch zwischen den gefundenen Resultaten und der von Dirac und Gordon im Jahre 1926 abgeleiteten Formel. Die bemerkenswerten quantitativen Koinzidenzen mit den Folgerungen der neueren Theorie von Klein-Nishina werden hervorgehoben. Der statistische Befund scheint aber zwingend die Existenz einzelner bevorzugter Richtungen, d. h. sekundärer, scharf ausgeprägter Maxima und Minima der Verteilungskurve zu fordern, welche aller Voraussicht nach nicht zu erwarten war.

Das fundamentale Problem, welches die Theorie der Comptonerscheinungen zu lösen hat, ist die Berechnung der Zahl der für eine gegebene Frequenz bei gegebener Streurichtung erfolgenden Einzelstreuprozesse, welche die Intensität der gestreuten Strahlung bestimmt.

Die Kenntnis des betreffenden Verteilungsgesetzes erlaubt die Beantwortung der verschiedenen für die Spektroskopie der besonders hochfrequenten Strahlung äußerst wichtigen Fragen (wie z. B. die Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten), welche im Jahre 1923 in den grundlegenden Arbeiten von Debye und Compton gestellt wurden. Während die Frequenzen der Streustrahlung sich von selbst aus den allgemeinen Erhaltungssätzen ergeben, bedarf die Behandlung des betrachteten „Intensitätsproblems" des tieferen Eingreifens in den Mechanismus der Erscheinung, der spezielleren die Wechselwirkung der Strahlung und Materie betreffenden Annahmen, welche auch durch Vergleich der diesbezüglichen Schlußfolgerungen mit der Erfahrung geprüft werden können.

Von theoretischer Seite wurde die Frage mehrmals in Angriff genommen. Im Rahmen der ursprünglichen Quantentheorie sind mehrfache korrespondenzmäßige Hypothesen vorgeschlagen worden. Es liegen auch mehrere Versuche vor, das Problem nach den Vorschriften der neueren Quantendynamik zu lösen.

Was die experimentelle Erforschung dieser Fragen anbetrifft, so blieben die bis zur letzten Zeit gewonnenen Angaben zu unbestimmt, um für die genaue und ins Einzelne gehende Prüfung der vorgeschlagenen theoretischen Ansätze dienen zu können.

Es bestehen zwei Möglichkeiten, das in Frage stehende Verteilungsgesetz experimentell zu ermitteln, indem nämlich die Emission der durch die Comptonprozesse erzeugten *Photonen* (sekundäre Quantenstrahlung) oder *Elektronen* (Rückstoßstrahlung) beobachtet wird.

Es scheint wohl aussichtslos zu sein, die erste von diesen Methoden im γ-Gebiet (wo allein die entscheidenden Ergebnisse zu erwarten sind) mit den zurzeit vorhandenen Beobachtungsmitteln anzuwenden. Was aber die zweite, korpuskulare Komponente der Comptonstrahlung anbetrifft, so kann eine weitgehende Information mittels der Methode direkt gewonnen werden, welche schon mehrere Dienste für die Erforschung der Quantenerscheinungen geleistet hat. Es handelt sich um die Wilsonsche Nebelmethode, welche auch im γ-Gebiet sich als sehr brauchbar erwiesen hat. Es ist wohl zu bedauern, daß diese Möglichkeit bis jetzt noch zu wenig bewertet wurde, indem andererseits das entsprechende Studium des durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen Photoeffekts in mehrfachen Arbeiten von Auger, Williams und Nuttall, Kirchner u. a. zu schönsten und erschöpfenden Ergebnissen geführt hat.

Die systematische Untersuchung der Ra-γ-Strahlen mittels der Nebelmethode ist vom Verfasser seit dem Jahre 1926 fortgeführt worden. Verschiedene Ergebnisse dieser Versuche sind schon früher in dieser Zeitschrift publiziert worden*.

In dem vorliegenden Bericht werden die Resultate der Messungen mitgeteilt, welche während der Jahre 1926 bis 1929 in Leningrad** durchgeführt waren und die statistische Ermittlung der Winkelverteilung der in der Nebelkammer beobachteten von einem γ-Strahlenbündel sekundär ausgelösten β-Strahlen zum Ziele hatten***.

Es steht jetzt fest, daß man in dieser β-Emission die Comptonsche Rückstoßstrahlung vor sich hat, so daß die auf diesem Wege beobachtete Winkelverteilung mit der streutheoretisch definierten Richtungsverteilung der Comptonprozesse zu identifizieren ist.

Der Vergleich unserer Meßergebnisse mit einigen theoretischen Voraussagen wird in den folgenden Abschnitten durchgeführt. Was die Versuchsanordnung anbetrifft, sei auf die früher erschienenen Berichte verwiesen. Hier wird nur die Methode der Winkelmessung etwas näher erläutert.

---

* 1. D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **43**, 354, 1927; 2. **58**, 595, 1929.

** Physikalisch-Technisches Institut und Polytechnisches Institut.

*** Die experimentellen Angaben über diese Winkelverteilung sind zurzeit sehr mangelhaft. Es liegt, soweit mir bekannt ist, nur eine nach der Geigerschen Spitzenzählermethode durchgeführte Arbeit von H. Fränz (ZS. f. Phys. **39**, 92, 1926) vor.

Das Meßverfahren. Die Winkelmessung wurde dank der Anwendung des Stereokomparators von Pulfrich ermöglicht. Zwecks Übersichtlichkeit schien es von Nutzen, an das einfache Prinzip dieser merkwürdigen und sehr weittragenden Meßmethode an dieser Stelle zu erinnern. Dies Prinzip ist aus den folgenden elementaren Formeln und der Fig. 1 ohne weiteres ersichtlich:

$$\xi = -\frac{fX}{Z}; \quad \xi' = -\frac{f}{Z}(X + d),$$

$$|\xi' - \xi| = p = \frac{f}{Z} d.$$

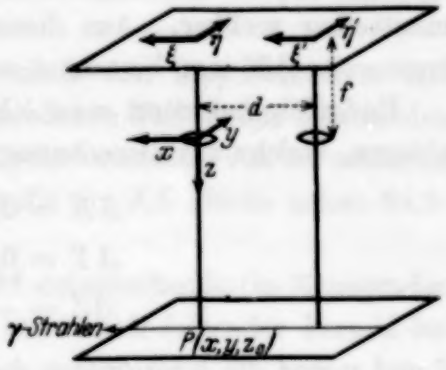


Fig. 1.

X, Y, Z sind hierbei die auf ein in Fig. 1 angegebenes System bezogenen Koordinaten eines Punktes P der Bildebene. Die Richtung der X-Achse ist durch die Verbindungslinie der optischen Zentren der zwei stereoskopischen Objektive bestimmt. Die vertikale Z-Achse fällt mit der optischen Achse des einen von beiden Objektiven zusammen, in deren optischem Zentrum sich der Koordinatenursprung befand. d ist der Abstand der optischen Achsen. ξ, η und ξ', η' sind bzw. die in der Ebene der photographischen Platte gemessenen Koordinaten der zwei Abbildungen dieses Punktes P, f ist die Entfernung der photographischen Platte von den optischen Zentren.

Mittels des Stereokomparators werden die ξ, η und die (nur von einer Koordinate Z abhängende) „Parallaxendifferenz" p direkt gemessen. Es ergeben sich dann die gesuchten Koordinaten des Punktes P aus dem Formelsystem:

$$X = -\xi \frac{Z}{f}; \quad Y = -\eta \frac{Z}{f}; \quad Z = \frac{fd}{p}.$$

Weiter unten werden nur die kleinen Differenzen der Koordinaten bestimmt, welche sich nach folgenden Formeln berechnen lassen:

$$\Delta Z = -\frac{Z_0^2}{fd} \Delta p,$$

$$\Delta X = \xi \frac{Z_0^2}{f^2 d} \Delta p - \frac{Z_0}{f} \Delta \xi,$$

$$\Delta Y = \eta \frac{Z_0^2}{f^2 d} \Delta p - \frac{Z_0}{f} \Delta \eta.$$

Hier bedeutet Z_0 die Z-Koordinate einer mittleren Bildebene, in welcher die der *X-Richtung parallele* Achse des γ-Strahlenbündels lag. (Die Strahlenquelle befand sich auf der Fortsetzung der negativen X-Richtung, also in der Ebene der optischen Achsen.)

Z_0/f ist als die umgekehrte Größe des Verkleinerungsverhältnisses unmittelbar meßbar. Aus dieser Größe und dem bekannten Wert der Brennweite (186 mm) berechnet man ferner $Z_0 = 482$ mm und $f = 190$ mm.

Endgültig bekommt man folgendes System der Formeln mit Zahlenfaktoren, welche zur Berechnung dienten:

$$\Delta X = 0{,}09\,\xi\,\Delta p - 2{,}54\,\Delta\xi,$$
$$\Delta Y = 0{,}09\,\eta\,\Delta p - 2{,}54\,\Delta\eta,$$
$$\Delta Z = -\,16{,}3\,\Delta p.$$

(ξ und η sind die Koordinaten des Ausgangspunkts, welche so wie die $\Delta\xi$ und $\Delta\eta$ in Millimeter ausgedrückt waren; das erste Glied der die ΔX und ΔY bestimmenden Summen ist in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle als kleines Korrektionsglied zu betrachten.)

Mittels dieser Formeln konnte die Emissionsrichtung einer einzelnen β-Strahlenbahn bestimmt werden, indem die drei Bestimmungsstücke — nämlich die Komponenten ΔX, ΔY, ΔZ — einer kleinen mit der Anfangsstrecke der Bahn zusammenfallenden Verrückung ausgemessen wurden.

Die Länge* dieser für die Bestimmung der Tangentenrichtung gewählten Anfangsstrecke betrug für größere Emissionswinkel ϑ (etwa $> 30^0$) im Mittel 1,5 mm.

Der Winkel ϑ, welchen die Emissionsrichtung des β-Strahls mit der primären γ-Strahlrichtung bildet, wurde in diesem Falle (der größeren ϑ) nach der Formel

$$\cos\vartheta = \frac{\Delta X}{\sqrt{\Delta X^2 + \Delta Y^2 + \Delta Z^2}}$$

ausgewertet.

Was die Genauigkeit der Meßergebnisse anbetrifft, so ist folgendes zu bemerken.

Es ist in erster Reihe zu berücksichtigen, daß der Meßfehler hauptsächlich von dem dritten Gliede der im Nenner unter der Wurzel stehenden Summe herrührt (was mit dem großen Wert des bei Δp stehenden Faktors zusammenhängt). Die die Koordinate Z bestimmende Ablesung des Parallaxenmikrometers wird durch die im dreidimensionalen Abbildungs-

* $\sqrt{\Delta X^2 + \Delta Y^2 + \Delta Z^2}$.

raum erfolgende Einstellung der sogenannten „wandernden" Marke der Meßmikroskope bestimmt.

Diese Einstellung kann bei normalen und beobachtungsgewohnten Augen des Beobachters sehr scharf sein. Sehr wesentlich für den Erfolg der Messung ist die gute Beschaffenheit und Deutlichkeit der photographischen Abbildung.

Die Genauigkeit der Einzelablesung nach den ξ, η-Maßstäben und dem Parallaxenmikrometer kann in verschiedenen Fällen sehr verschieden ausfallen. Der Fehler des Resultats hängt sehr wesentlich von der relativen Größe der Z-Komponente ab und wird für die der XZ-Fläche nahen Richtungen besonders groß.

Der *mittlere* dem gegebenen Winkel ϑ* entsprechende (in Kreisgraden ausgedrückte) Fehler der ϑ-Bestimmung kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$\overline{\Delta\vartheta} = \frac{\sin\vartheta}{0{,}017}\frac{\delta\Delta X}{s} + \frac{2}{\pi}\frac{\cos\vartheta\,(\delta\Delta Y + \delta\Delta Z)}{0{,}017\,s},$$

$$s = \sqrt{\Delta X^2 + \Delta Y^2 + \Delta Z^2}.$$

Entsprechend dem oben Gesagten wird dieser Fehler, *bei gegebener Fehlergröße der drei Ablesungen* ($\Delta\xi$, $\Delta\eta$, Δp) für kleinere Winkel ϑ größer.

Wenn man die nach der vorstehenden Formel zu berechnenden Fehler über alle ϑ zwischen 30 und 90° mittelt** und die $\delta\Delta\xi$, $\delta\Delta\eta$, $\delta\Delta p$ gleich einem Skalenteil, d. h. in allen drei Fällen gleich 0,01 mm setzt, so bekommt man (bei ungünstiger Kombination der Zeichen)

$$\overline{\overline{\Delta\vartheta}} = 3{,}4^0 \text{ (bei } s = 1{,}5 \text{ mm}).$$

Für kleinere ϑ versagt das dargelegte Verfahren. In diesem Falle kann aber die Messung in anderer Weise erfolgen, indem nämlich gesondert zwei Größen bestimmt werden: der Winkel α nach der Formel

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta Y}{\Delta X} = \frac{\Delta\eta}{\Delta\xi},$$

(wo $\Delta\eta$ und $\Delta\xi$ wie früher definiert sind) und der Winkel ψ nach der Gleichung $\operatorname{tg}\psi = \Delta Z/S$, wo S die Größe der Projektion einer *längeren* Bahnstrecke bezeichnet,

$$\cos\vartheta = \cos\alpha\cos\psi.$$

---

* Über alle bei gegebenem ϑ möglichen Richtungen, also über alle Azimute, gemittelt.

** Entsprechend der weiter unten angegebenen Richtungsverteilung kann für das betrachtete Gebiet der ϑ-Werte $\overline{\cos\vartheta} = 0{,}56$ und $\overline{\sin\vartheta} = 0{,}79$ gesetzt werden.

Dies Verfahren, welches schon früher näher erläutert wurde*, ermöglicht eine genauere Ermittlung des Winkelwerts, so daß im Gebiet der kleineren Winkel ϑ die Meßresultate mit wesentlich kleineren Fehlern behaftet werden**.

Für die Abschätzung der mittleren Fehlergröße kann der folgende Vergleich der von zwei Beobachtern an demselben Material gewonnenen Zahlenreihen maßgebend sein.

An den Messungen, über welche hier berichtet wird, war außer dem Verfasser auch Frl. O. B. Orlowa beteiligt, von welcher mehrere hundert Ausmessungen in dem Staatlichen Optischen Institut in Leningrad durchgeführt waren***.

Die Fig. 2 gibt das Resultat des Vergleichs der etwa 90 von jedem der beteiligten Beobachter unabhängig (und auch mittels verschiedenen Apparaten****) durchgeführten Messungen an. Die Zahlen der Fälle, für welche die absolute Differenz der zwei betrachteten Meßresultate† innerhalb der auf der Abszissenachse gegebenen Winkelintervalle gefunden war, ist durch Kreuzchen angegeben und von der Ordinatenachse direkt ablesbar. Es wurden nur die nach der Formel (1) zu ermittelnden ϑ-Werte berücksichtigt.

In der Fig. 2 sind zum Vergleich zwei Gaußsche Kurven angeführt. Diese Kurven entsprechen der Gesamtzahl $N = 84$†† der Einzelfälle, sind also nach der Formel

$$y = \frac{2 \cdot 84}{\pi \cdot d} e^{-\frac{1}{\pi}\left(\frac{X}{d}\right)^2}$$

berechnet.

---

* l. c. unter **1**, S. 365.

** Diese Art der ϑ-Ermittlung kann in allen solchen Fällen benutzt werden, wo der Winkel ψ genügend klein (etwa $< 20^0$) ist. Für die Mehrzahl der unter $\vartheta < 30^0$ emittierten Bahnen ist diese Bedingung schon erfüllt. Im Bereich $\vartheta < 20^0$ wird ausschließlich nach der zweiten Methode gerechnet.

*** Für die Erlaubnis, diese Messungen in dem Staatl. Optischen Institut durchzuführen und den mir liebenswürdigerweise geleisteten Beistand möchte ich der Direktion dieses Instituts und insbesondere Herrn Professor A. I. Tudorowsky an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

**** Ein großer Teil der Messungen ist vom Verfasser im Geodätischen Kabinett des Polytechnischen Instituts durchgeführt worden.

† Diese 90 ϑ-Werte waren entsprechend dem allgemeinen Richtungsverteilungsgesetz verteilt.

†† Die fünf mit $\Delta\vartheta > 16^0$ registrierten Fälle (welche in Fig. 2 eingetragen sind) wurden also bei der Berechnung der Kurven nicht berücksichtigt. Die größere Divergenz in einzelnen Fällen ist auch auf grobe zufällige Fehler bei der Abzählung (nicht der Einstellung) und rohe Rechenfehler zurückzuführen. Daß diese Fälle einen verhältnismäßig großen Bestandteil bilden, kann auch

Die dem Parameter d entsprechende Abszisse ist im Falle der ausgezogenen Kurve gleich 3,8° und für die punktierte Kurve gleich 5°.

Wenn man von der größeren Divergenz der einzelnen Ausnahmefälle absieht, so ergibt sich (in etwas überraschender Weise), daß für kleinere Winkeldifferenzen die gefundene Verteilung dem normalen Gaußschen Gesetz genügend genau entspricht.

Nun ist zu beachten, daß bei Differenzbildung der zwei nach dem Gaußschen Gesetz verteilten Größen sich die mittleren Schwankungsquadrate dieser Größen addieren.

Dem entspricht es, daß den gezeichneten Kurven nach auf einen mittleren Meßfehler vom Betrag $\overline{\delta} = d/\sqrt{2}$ zu schließen ist. Das ergibt: für die ausgezogene Kurve $-\overline{\delta}_1 = 2{,}7$, für die punktierte $-\overline{\delta}_2 = 3{,}5°$.

Man darf also vermuten, daß der *mittlere Fehler der für größere Winkel* ϑ nach der Formel (1) berechneten Werte *von der Ordnung* 2,5 *bis* 3,5° *ist.* (Dieser Betrag der mittleren Fehlergröße ist jedenfalls für die Häufigkeit der kleineren Meßfehler maßgebend.)

In einzelnen ungünstigen Fällen sind wohl viel größere Fehler zu erwarten, welche auch 10° überschreiten können.

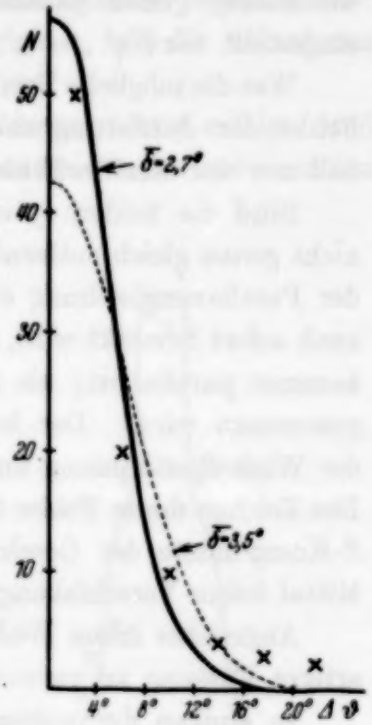


Fig. 2.

Für die der primären γ-Richtung sich mehr annähernden Bahnen ist die Genauigkeit der Messung bedeutend höher, so daß im Gebiet $\vartheta = 0$ bis 20° die praktische *Meßfehlergrenze* etwa gleich 2 bis 3° gesetzt werden kann.

Was die Möglichkeit der systematischen Fehler anbetrifft, so ist in erster Reihe zu bemerken, daß die Zahlenkoeffizienten in den oben angeführten Rechnungsformeln als genau bekannt betrachtet werden können.

Die besonders in Frage kommende Gleichung (Parallaxengleichung), welche die Z-Verschiebung (ΔZ) durch die entsprechende Parallaxendifferenz ausdrückt, wurde direkt verifiziert, indem zwei in einem genau bekannten vertikalen Abstand (etwa 5 mm) befindliche Marken* photo-

damit zusammenhängen, daß die betreffenden Messungen zu der anfänglichen Periode der Arbeit der einen der beteiligten Personen gehören.

* Kleine Stückchen dünnen Papiers, welche auf zwei Flächen aneinander geklebter, eine Stufe bildenden Glasplatten befestigt waren.

graphiert wurden und dieser bekannte Abstand mit der abgelesenen Parallaxendifferenz verglichen wurde.

Es ist zu fordern, daß die zum Photographieren dienende Anordnung sorgfältig justiert sei. Die photographische Platte soll senkrecht zu den optischen Achsen, parallel dem Strahlenbündel und, was besonders wesentlich, genau parallel der Verbindungslinie der optischen Zentren eingestellt werden.

Was die mögliche Beeinflussung der Meßresultate durch die zugelassenen Fehler der Justierung anbetrifft, so ergibt sich bei näherer Betrachtung, daß nur der letzterwähnte Faktor zu berücksichtigen ist.

Sind die beiden optischen Zentren von der photographischen Platte nicht genau gleich entfernt, so äußert sich das dadurch, daß die Konstante der Parallaxengleichung etwas von der X-Koordinate abhängig wird, was auch sofort bemerkt wird, da die XY-Fläche (welcher die Decke der Nebelkammer parallel ist) als nicht genau orthogonal zu der Z-Achse wahrgenommen wird. Der bewirkte Fehler betrifft nur die ψ-Komponente der Winkelbestimmung und kommt nur für kleine Winkel ϑ in Betracht. Das Zeichen dieser Fehler fällt auch für Bahnen mit positiver und negativer Z-Komponente der Geschwindigkeitsrichtung verschieden aus, so daß im Mittel keine Verschiebung der beobachteten ϑ-Winkelwerte auftritt*.

Angesichts dieser Fehlerquelle ist es angezeigt, die Linsen in schraubenartiger Fassung zu verwenden.

In einigen der weiter unten mitgeteilten Beobachtungsreihen wurde die besprochene Störung bemerkt und die entsprechende, leicht zu bestimmende (1 bis 2^0 betragende) Korrektion der ψ-Werte angebracht.

Außer dem Meßfehler sind auch die mögliche Ungenauigkeit der Interpretation der Wilsonaufnahmen und die unter Umständen daher rührenden Täuschungen zu berücksichtigen.

Es ist durchaus zu fordern, daß die Bahnabbildung genügend scharf und die Aufnahmen möglichst „rein" (hinsichtlich der allgemeinen Nebel) sind.

Als völlig notwendig erweist sich auch, mit sehr scharf ausgeblendeten γ-Strahlenbündeln zu arbeiten und möglichst sorgfältig die horizontalen, der Strahlenrichtung parallelen Wände der Nebelkammer vor der Wirkung der γ-Strahlen zu schützen. Das zur Aussonderung des γ-Bündels dienende System von Bleiblenden ist in dem früheren Bericht angegeben**. Die

---

* Dasselbe ist auch bezüglich der anderen systematischen hier betrachteten Fehler zu bemerken.

** l. c. unter 1, S. 358 (Fig. 1) und 371 (Fußnote).

Breite der verwendeten Spalte betrug bei den weiter unten betrachteten Versuchsserien 5 mm.

Auch bei Verwendung solcher schmalen Bündel gelingt es nicht, das Auftreten parasitärer, in geringer Anzahl an den horizontalen Wänden der Nebelkammer ausgelösten β-Strahlen auszuschließen.

Die Aussonderung der im Gase entstandenen Bahnen begegnet aber bei stereoskopischer Betrachtung keiner Schwierigkeit, falls die Aufnahmen genügend scharf und „rein" sind.

Die Fig. 3 prüft, daß die Auswahl der Bahnen richtig erfolgte und gibt die Verteilung der Intensität in dem Querschnitt des verwendeten Bündels an. Dies Diagramm stellt die Verteilung der zu den Ausgangspunkten von etwa 660 untersuchten Bahnen gehörenden Z-Koordinaten dar*. Auf der Abszissenachse sind die in Millimetern gemessenen Entfernungen der betreffenden Punkte von dem Boden der Wilsonkammer eingetragen. Die den Kreuzchen entsprechenden Ordinaten bestimmen die Anzahl der Bahnen, welche in den gegebenen, einem Skalenteil der Abszissenachse entsprechenden Schichten (von 1 mm Breite) entstanden. Aus dem Diagramm ist zu ersehen, daß etwa $^2/_3$ aller Bahnen innerhalb einer Schicht von 6 mm Breite erzeugt wurden. Die in Fig. 3 abgebildete Strecke der Abszissenachse entspricht der Begrenzung des Nebelraumes**.

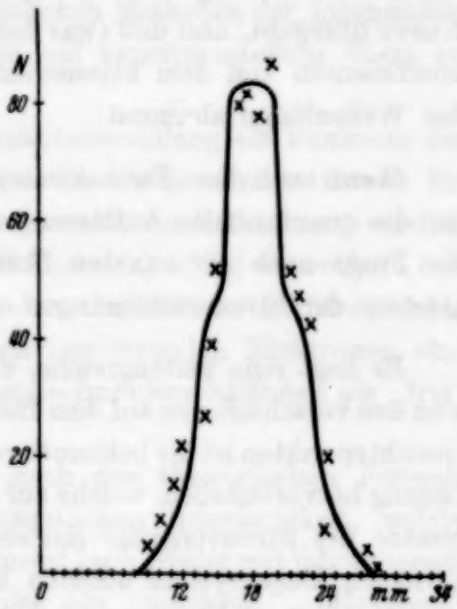


Fig. 3.

Das weiter unten mitgeteilte Material umfaßt 1370 gemessene Winkelwerte. Die durch die Meßergebnisse bestimmte Verteilung ist schon zum Teile in „Nature"*** in großen Zügen publiziert worden****.

* Die in diesem Falle angewandte Blendenanordnung ist die l. c. (unter 1) S. 358, in Fig. 1 unter II angegebene. Entsprechend den damaligen Bezeichnungen ist $L = 70$ bis 75 cm; l_2 in zwei dazugehörigen Teilserien verschieden und gleich bzw. 3 und 15 cm. Als Strahlenquellen dienten Emanationspräparate in dickwandigen 5 bis 6 cm langen Glasröhren von 5 mm äußerem Durchmesser.

** Die angedeutete Asymmetrie kann aber scheinbar durch zufällige statistische Schwankungen hervorgerufen, oder auch von systematischer Art sein.

*** D. Skobelzyn, Nature **123**, 411, 1929.

**** Die vorläufigen Ergebnisse der Messungen wurden schon in einem auf der Cambridger Konferenz im Juli 1928 gehaltenen Vortrag des Verfassers

Hier ist in erster Reihe das Verfahren näher zu erläutern, welches die Auswertung der nach verschiedenen theoretischen Formeln zu erwartenden Winkelverteilung ermöglicht.

Auswertung der Winkelverteilung nach den Streutheorien. Das für die Quantendynamik typische Verhalten der Streustrahlung äußert sich, wie bekannt, außer durch die Frequenzverschiebung noch in zwei grundsätzlichen Tatsachen, nämlich dadurch, daß die räumliche, der klassischen Thomsonschen Formel entsprechende Intensitätsverteilungskurve mit der Verkleinerung der Wellenlänge in charakteristischer Weise deformiert wird und in eine in bezug auf die primäre Schwingungsebene stark asymmetrische Kurve übergeht, und daß (was damit zusammenhängt) der Wert des Streukoeffizienten von dem klassischen Wert abweicht und mit Verkleinerung der Wellenlänge abnimmt.

Wenn auch diese Tatsachen seit dem Jahre 1923 als ein starkes Argument für die quantenhafte Auffassung erkannt wurden, so bleibt doch bis jetzt die Frage nach der exakten Form des quantentheoretischen Intensitätsgesetzes der Streuerscheinungen offen.

Es liegt eine umfangreiche, diesem Problem gewidmete Literatur vor. Von den verschiedenen auf dem Boden der älteren Quantentheorie stehenden Gesichtspunkten ist die bekannte von Compton und anderen vorgeschlagene Lösung hervorzuheben, welche auf dem Gedanken beruht, daß die Quantengesetze des Streuvorgangs mittels Lorentztransformation sich aus einem normalen Bezugsystem ableiten lassen, in welchem die Erscheinung bezüglich der Frequenzen sowie auch der Intensitäten „klassisch" verläuft*. Eine bemerkenswerte, sich an das Bohrsche Korrespondenzprinzip eng anschließende Betrachtung wurde von Breit** gegeben.

Die neuere Quantendynamik ordnet das Comptonproblem als ein bestimmtes Störungsproblem in das allgemeine Schema der Dispersionserscheinungen ein.

---

zitiert und nach diesem Vortrag von L. H. Gray (Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 666, 1929) veröffentlicht, welcher auch den Vergleich mit den, wie weiter unten dargelegt, berechneten theoretischen Zahlen durchgeführt hat.

* Die von Compton gegebene Formel unterscheidet sich von der in konsequenter Weise nach diesem Prinzip abzuleitenden Formel, indem sie noch einen zusätzlich eingeführten wellenlängenabhänglichen Faktor enthält (vgl. Y. H. Woo, Phys. Rev. **25**, 444, 1925).

** G. Breit, Phys. Rev. **27**, 362, 1926.

Im Grenzfalle des „freien Elektrons" ist die Lösung zuerst von Dirac* und dann von Gordon** gegeben, welche beide zu der früher von Breit gefundenen Formel geführt wurden.

Die von Gordon auf Grundlage der Schrödingerschen Wellengleichung aufgebauten Rechnungen wurden im Jahre 1928 von Klein und Nishina*** auf der Basis des neueren Diracschen Gleichungssystems durchgeführt. Die von diesen Autoren gefundene, für sehr hochfrequente Strahlung von der früheren wesentlich differierende Formel wurde kürzlich von Waller **** auf Grund einer anderen Behandlungsmethode abgeleitet.

Wie schon oben erwähnt, geben die üblichen Methoden der Intensitätsmessung keine Möglichkeit, das Problem auf experimentellem Wege zu lösen.

Ist die Intensität der sekundären Quantenstrahlung als Funktion der Streuwinkel gegeben, so kann auch sofort das entsprechende Gesetz für die Emissionsrichtung der sekundären Comptonelektronen bestimmt werden. Diese beiden Gesetze sind ja (nach allen Theorien) völlig äquivalent und durch die Energie-Impulsgleichung verbunden. Im Falle der hochfrequenten γ-Strahlen und von den leichten Atomen herrührenden Elektronen sind auch diese Elektronen bezüglich der Energie-Impulsverhältnisse als „frei" zu betrachten.

Will man die Richtungsverteilung nach den theoretischen Formeln berechnen, so begegnet man einer wesentlichen Schwierigkeit, welche damit zusammenhängt, daß es das Experiment im γ-Gebiet mit inhomogenen Strahlenbündeln zu tun hat und daß also mit „mittleren" „effektiven" Wellenlängen zu rechnen ist, betreffs deren Definition oft große Willkür besteht.

Es muß besonders betont werden, daß das weiter unten dargelegte Verfahren von diesem Einwand völlig frei ist. Die von derselben Nebelkammeruntersuchung unbedingt gelieferten Angaben über die spektrale Verteilung der innerhalb einer bestimmten Winkelzone ($\vartheta = 0$ bis 20^0) beobachteten β-Strahlen† sind völlig genügend, um die für den ganzen Strahlenkomplex resultierende Richtungsverteilungskurve auf Grundlage

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 405, 1926.
** W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926.
*** O. Klein u. Y. Nishina, ebenda **52**, 853, 1929.
**** I. Waller, ebenda **61**, 837, 1930; vgl. auch Ig. Tamm, ebenda **62**, 545, 1930.
† l. c. (unter 2) S. 601.

des betreffenden Streuansatzes zu konstruieren, ohne daß irgendwelche fremde Annahmen notwendig werden.

Es werden weiter unten die Resultate der Berechnung und der statistischen Ermittlung für größere Winkelintervalle betrachtet. Dafür sind die betreffenden, die Zahl der Emissionsakte, als Funktion der Winkelgröße bestimmenden Gleichungen in Integralform zu verwenden.

Die gesuchten Formeln können mittels einfacher Umrechnung nach den Angaben von Dirac-Gordon, sowie von Klein-Nishina gewonnen werden und werden in folgender Form benutzt:

Nach Dirac-Gordon:

$$N_0^{\vartheta}\,(\text{D.-G.}) = \frac{3}{2}\sigma_0 \left| A \log \frac{a+1+2\alpha}{a+1} + \frac{B}{a+1+2\alpha} - \frac{C}{a+1} \right|_0^a.$$

Nach Klein-Nishina:

$$N_0^{\vartheta}\,(\text{K.-N.}) = N_0^{\vartheta}\,(\text{D.-G.}) + N',$$

$$N' = \frac{3}{2}\sigma_0 \left| D \log \frac{a+1}{a+1+2\alpha} + \frac{1}{2\,(a+1+2\alpha)} + \frac{E}{(a+1+2\alpha)^2} \right|_0^a.$$

N_0^{ϑ} ist hier die auf ein Quant der primären Strahlung bezogene Zahl der zwischen Null und ϑ emittierten Rückstoßelektronen*; σ_0 der klassische Wert des Streukoeffizienten;

$$a = (1+\alpha)^2 \operatorname{tg}^2 \vartheta; \qquad \alpha = \frac{h\nu}{mc^2};$$

$$A = \frac{2\,(\alpha+1)}{4\,\alpha^3}; \quad B = -\left(1 + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{2\,\alpha^2}\right); \quad C = \frac{1}{2}\frac{1}{\alpha^2};$$

$$D = \frac{2\,\alpha^2}{[(2+6\alpha) + 2\,(1+2\alpha^2)\,(\alpha-1)]};$$

$$E = \frac{4\,\alpha^4}{[(2+6\alpha) + 2\,(1+2\alpha^2)\,(\alpha-1)]}.$$

Die entsprechende, nach Compton abzuleitende Formel ist einer Arbeit von Compton und Hubbard direkt zu entnehmen**.

In Fig. 4 ist beispielsweise das nach den Klein-Nishinaschen Formeln gewonnene Resultat der Berechnung für fünf verschiedene Winkelintervalle graphisch dargestellt. Die entsprechenden Kurven geben nämlich die auf ein Quant der primären Strahlung bezogene Zahl der innerhalb des ge-

---

* $N_0^{90^0}$ ist mit σ_T, dem „totalen Streukoeffizienten" identisch.

** A. H. Compton u. J. C. Hubbard, Phys. Rev. **23**, 439, 1924.

wählten Winkelintervalls emittierten Elektronen als Funktion der Frequenz (des Comptonschen Parameters α) an.

Wie eng mit dem betrachteten Problem die Frage nach der Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten verbunden ist, ist daraus ersichtlich, daß die Summe der angegebenen Kurven unbedingt die Kurve ergibt, welche die Abhängigkeit des „totalen" Streukoeffizienten von der Frequenz (von dem Parameter α) repräsentiert.

Das Prinzip des angewendeten Rechnungsverfahrens kann wie folgt klar gestellt werden.

Das untersuchte Ra-γ-Strahlenspektrum wurde als ein Gemisch von einer Zahl monochromatischer Komponenten approximiert, z. B. von

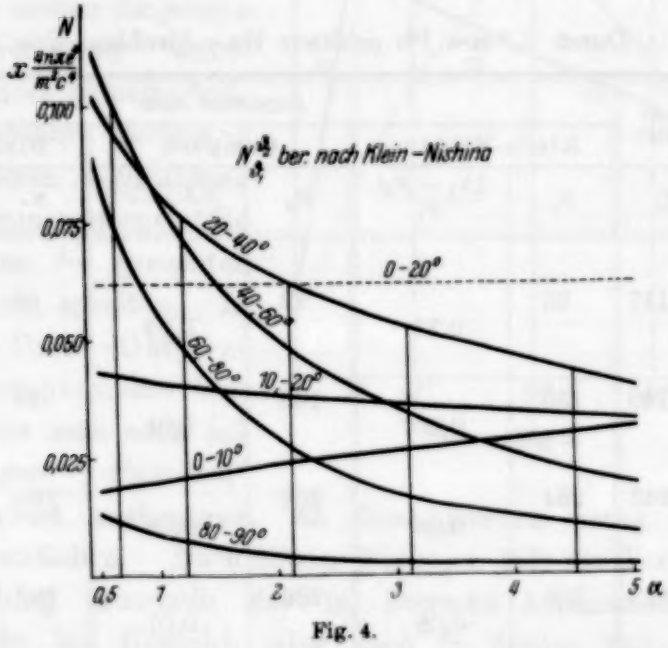


Fig. 4.

fünf Frequenzen, welche den in früher publizierten Tabellen* angeführten $\overline{h\nu}$-Werten entsprechen. *Für jede solche Komponente* ist die Zahl der innerhalb der Winkelzone $\vartheta = 0$ bis 20^0 beobachteten Elektronen *gesondert* bekannt und z. B. in der erwähnten Tabelle** gegeben. Wenn man diese Zahl durch die entsprechende Ordinate der in Fig. 4 *punktiert* gezeichneten (oder ähnlichen) Kurve dividiert, so bestimmt man für die betreffende Komponente die (nach dem in Frage stehenden Streugesetz definierte) *„gesamte" Zahl der primären Quanten*, welche in der betrachteten Versuchs-

* l. c. (unter 2) S. 601, Tabelle 1, Spalte 2.
** Ebenda, Spalte 10.

reihe wirksam waren (die Nebelkammer durchquerten)*. Von da aus genügt es, für ein bestimmtes Winkelintervall die zu jeder Spektralkomponente gehörenden Ordinaten** und die gefundenen Zahlen der primären Quanten auszumultiplizieren und alle der gewählten Kurve entsprechenden Produkte zu summieren, um die Zahl der diesem Intervall zukommenden sekundären Elektronen für den ganzen Strahlenkomplex zu berechnen.

Nach der Klein-Nishinaschen Theorie erfolgt die Berechnung besonders einfach, da in diesem Falle der „Streufaktor" für das Intervall $\vartheta = 0$ bis 20^0 *konstant bleibt* (vgl. die punktierte Kurve der Fig. 4).

Ergebnisse der Statistik für größere Winkelintervalle. Die Tabelle 1 und die Fig. 5, welche schon früher in „Nature" publiziert waren, geben

Tabelle 1. Durch 3,5 mm Pb *gefilterte* Ra-γ-*Strahlen*; $\bar{\alpha} = 2{,}1$***.

	Beobachtet	Berechnet nach					
		Klein-Nishina		Compton		Dirac-Gordon	
	N_0	N_1	$\frac{\lvert N_1 - N_0\rvert}{N_1}$	N_2	$\frac{\lvert N_2 - N_0\rvert}{N_2}$	N_3	$\frac{\lvert N_3 - N_0\rvert}{N_3}$
0—10°	39, 34, 44 | 117	95	0,23	72	0,62	48	1,44
10—20°	48, 54, 47 | 149	150	0,007	148	0,01	93	0,60
20—40°	76, 81, 85 | 242	264	0,08	264	0,08	280	0,14
40—60°	75, 66, 74 | 215	226	0,05	230	0,07	287	0,25
60—80°	56, 55, 50 | 161	144	0,12	162	0,01	171	0,06
80—90°	6, 8, 5 | 19	21	0,095	26	0,27	22	0,14
		$\frac{\lvert N_1 - N_0\rvert}{N_1} = 0{,}097$		$\frac{\lvert N_2 - N_0\rvert}{N_2} = 0{,}177$		$\frac{\lvert N_3 - N_0\rvert}{N_3} = 0{,}44$	

* Wie man sagen darf, wenn n, die Zahl der streuenden Elektronen, welche in dem in Fig. 4 angeführten Faktor enthalten ist, in geeigneter Weise interpretiert wird.

** Welche in den Fig. 4 markiert sind.

*** l. c. unter 2, S. 604.

das Resultat dieser Berechnung, sowie die Ergebnisse der drei (insgesamt 1011 Fälle umfassenden) Versuchsreihen an*.

Die in der Tabelle angegebenen Häufigkeitswerte (die beobachteten sowie die berechneten) entsprechen der gleichen Gesamtzahl von etwa 900 Elektronen [indem die tatsächlich beobachteten Zahlenwerte der einen (aus 408 Einzelfällen) bestehenden Teilserie im Verhältnis 300 : 408 reduziert waren, um die drei betreffenden Zahlenwerte vergleichbar zu machen].

Die berechneten Zahlen sind auch durch die betreffenden Flächenstücke des Diagramms (Fig. 5) repräsentiert, wobei die den kleinen Kreisen entsprechenden Ordinaten auch die beobachteten Zahlen wiedergeben.

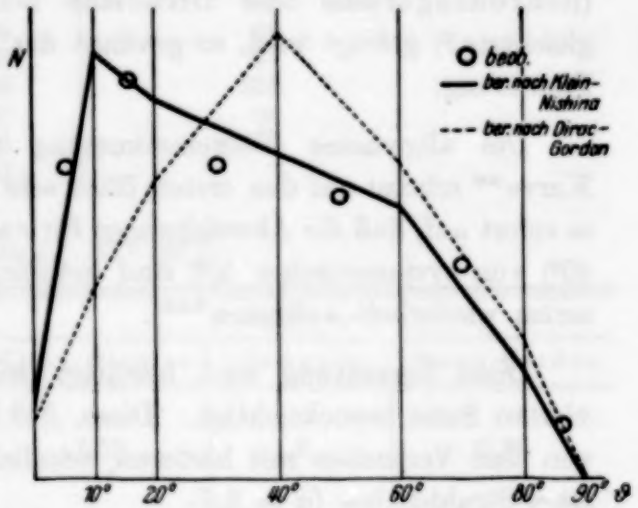


Fig. 5.

Was das soeben dargelegte Berechnungsverfahren anbetrifft, so ist noch zu bemerken, daß die ungefähre Zerlegung der verwendeten γ-Strahlung in fünf Komponenten völlig ausreicht, um die gesuchten Mittelwerte zu erhalten. In bezug auf die Dirac-Gordonsche und Comptonsche Verteilung könnte man auch mit einem einzigen „effektiven" Wellenlängenwert auskommen, da diese Kurven wenig wellenlängenempfindlich ausfallen. Nach Klein-Nishina fällt die Veränderung der Winkelverteilung innerhalb des in Betracht kommenden Frequenzbereichs mehr ins Gewicht, aber auch in diesem Falle *könnte eine nähere Verfolgung der Spektralverteilung nichts an dem Resultate ändern.* (Auch die noch mögliche Unbestimmtheit der verwendeten spektralen Daten, die statistischen Fehler z. B., kommen sicher nicht in Betracht**.)

---

* Diese Versuchsreihen waren mit einem durch 3,5 mm Blei und 2 mm Glaswand der Kammer gefilterten Ra-γ-Strahlenbündel durchgeführt.

** Die in der Tabelle 1 in der Spalte der nach Klein-Nishina berechneten Werte stehenden Zahlen sind mit den früher in „Nature" publizierten nicht vollkommen identisch. Sie wurden von neuem unter Zugrundelegung der Tabelle 1 des zitierten Berichts (l. c. unter 2, S. 601) und der entsprechenden Spektralzerlegung in fünf Intervalle berechnet, indem die in der früheren Notiz in „Nature" angeführte Zahlenreihe einer Unterteilung in neun schmalere

Wollte man die Aussagen der betrachteten Theorien betreffs der sekundären Photonenemission zusammenstellen und die entsprechenden Kurven, welche die Intensität der Streustrahlung als Funktion der Streuwinkel angeben, vergleichen, so würde sich herausstellen, daß die Unterscheidung zwischen den betreffenden Kurven kaum möglich ist*.

Wie das Diagramm der Fig. 5 zeigt, liefern die hier betrachteten Gesetzmäßigkeiten ein bei weitem mehr empfindliches Kriterium, welches ja die Auswahl zwischen zwei von der Wellenmechanik herrührenden Theorien wohl ermöglicht. Da hier nach der Auswahl der Grundgleichung (Schrödingersche oder Diracsche Form der relativistischen Wellengleichung?) gefragt wird, so gewinnt das Problem eine besonders aktuelle Bedeutung.

Die allgemeine Übereinstimmung mit der Klein-Nishinaschen Kurve** scheint auf den ersten Blick sehr befriedigend zu sein. Doch fällt es sofort auf, daß die Abweichungen für zwei Intervalle (0 bis 10 und 20 bis 40°) von systematischer Art sind (nämlich innerhalb jeder der drei Teilserien wiederholt auftreten***).

Diese Vermutung wird bestätigt, sobald man die Ergebnisse einer vierten Serie berücksichtigt. Diese, 359 Bahnen umfassende Serie rührt von den Versuchen mit härteren, nämlich durch 11,8 mm Pb gefilterten Ra-γ-Strahlen her ($\bar{\alpha} = 2{,}5$).

Spektralintervalle entspricht. Die $H\varrho$-Werte-Statistik ist in diesen beiden Fällen auch nicht ganz inhaltsgleich, indem bei der früheren Berechnung diese Statistik etwa 350 registrierte Bahnen, bei der neueren 450 umfaßte. Die folgenden zwei Spalten sind nach der früheren reproduziert worden.

* Was auch damit zusammenhängt, daß die Voraussagen dieser Theorien nur bei größeren Streuwinkeln, wo die Intensität außerordentlich gering wird, wesentlich verschieden ausfallen. Vgl. O. Klein u. Y. Nishina, Nature **122**, 398, 1928.

** Um Mißverständnisse zu vermeiden, ist zu betonen, daß die auf unseren Diagrammen angegebene graphische Darstellung ihrer Ableitung gemäß nicht die Intensität der Elektronenstrahlung, sondern die Größe $J \sin \vartheta$ repräsentiert, wobei J die eigentliche Intensität der Rückstoßstrahlung ist.

*** Man könnte vielleicht an die Beeinflussung der Statistik durch irgendwelche Meßfehler von systematischer Art denken. Die Ergebnisse für zwei Intervalle, $\vartheta = 0 - 10°$ und $\vartheta = 20 - 40°$, können aber sicher nicht als in dieser Weise gegenseitig beeinflußt angesehen werden, denn dafür sollte der vermutete Fehler die tatsächliche Meßfehlergrenze mehrfach überschreiten. Es ist außerdem offensichtlich, daß die *betreffenden Abweichungen mit der eigenartigen Struktur der Verteilung zusammenhängen, welche weiter unten besprochen wird.*

Auch in diesem Falle ist die Geschwindigkeitsverteilung der Bahnen für kleinere Winkel ungefähr bekannt*, so daß die Berechnung der für den ganzen Strahlenkomplex resultierenden Winkelverteilung möglich ist. Diese berechneten und beobachteten Zahlenwerte sind in folgenden Tabellen angeführt:

Tabelle 2. Die Ergebnisse bei 11,3 mm starkem Pb-*Filter*; $\bar{\alpha} = 2{,}5$.

$N_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}$.

	Beobachtet	Berechnet nach Klein-Nishina
$0^0 - 10^0$	**64**	**44**
$10^0 - 20^0$	66	67
$20^0 - 40^0$	**82**	**108**
$40^0 - 60^0$	92	84
$60^0 - 80^0$	46	50
$80^0 - 90^0$	9	7

Tabelle 3. $N_0^{40^0}/N_{40^0}^{90^0}$

	$\bar{\alpha}$**	Beobachtet	Berechnet nach		
			Klein-Nishina	Compton	Dirac-Gordon
11,3 Pb-Filter	2,5	$\frac{212}{147} = 1{,}44$	1,53	1,3	0,96
3,5 Pb-Filter	2,1	$\frac{566}{445} = 1{,}27$	1,3	1,16	0,89
—	0	—	0,7***		

In der zweiten Spalte der Tabelle 2 sind die Zahlen der tatsächlich beobachteten Elektronenbahnen angegeben. Die berechneten Werte beziehen sich auf dieselbe gesamte Zahl der Fälle. Es findet auch dieselbe und zwar noch mehr ausgeprägte Abweichung statt (vgl. die fett gesetzten Zahlen).

Die betrachtete Versuchsserie scheint die charakteristische, mit der Verkleinerung der Wellenlänge erfolgende Vorwärtsverschiebung der Richtungsverteilung anzudeuten, was die Tabelle 3 illustriert, welche das Verhältnis (beob. und ber.) der Gesamtzahl der zwischen 0 bis 40^0 und 40 bis 90^0 emittierten Elektronen angibt. Doch ist die durch Verstärkung

* l. c. unter **2**, S. 611, Tabelle 3.

** Berechnet nach Klein-Nishina auf Grundlage der l. c. unter **2**, S. 598 gegebenen Spektralverteilung.

*** Im Grenzfalle $\alpha = 0$ ist die Richtung $\vartheta = 45^0$ die Halbierungsrichtung.

des Bleifilters bewirkte Veränderung der effektiven Wellenlänge noch zu gering.

Frequenzabhängigkeit. Es ist wohl eine wesentliche Beschränkung für die Tragweite der experimentellen Prüfung, daß im γ-Gebiet keine monochromatischen Strahlenquellen zur Verfügung stehen und daß es deswegen nicht möglich ist, die Verteilungskurven für verschiedene Frequenzen zu vergleichen.

Im Rahmen der besprochenen Experimente erweist es sich jedoch als möglich, in gewissen Grenzen die Frequenzabhängigkeit direkt zu prüfen.

Es kann nämlich die durch die Veränderung des Frequenzparameters hervorgerufene Deformation des Anfangsbezirks der Verteilungskurve verfolgt werden. Denn im Bereich der kleineren Rückstoßwinkel, wo die $H\varrho$-Werte bekannt sind, ist es ja möglich, die zu verschiedenen Frequenzintervallen (wie z. B. den oben erwähnten) gehörenden β-Strahlenbahnen auszusondern.

Angesichts der noch mangelhaften Statistik und der damit zusammenhängenden größeren statistischen Fehler wird darauf verzichtet, für jedes solches Gebiet die Winkelverteilung im Einzelnen zu betrachten.

In der Tabelle 4 ist in der dritten Spalte das Verhältnis der Zahl der mit dem Rückstoßwinkel $\vartheta < 10^0$ registrierten Bahnen zu der Zahl der zwischen 10 und 20^0 ($10 \leqq \vartheta < 20^0$) gefundenen gegeben. [Die angeführten Zahlenbrüche geben (im Nenner und Zähler) die Zahlen der tatsächlich beobachteten Elektronenbahnen an.]

Tabelle 4.

$h\nu$ in Ekv.	$\bar{\alpha}$*	Beobachtet	Berechnet nach		
			Klein-Nishina	Compton	Dirac-Gordon
		$\frac{N_0^{10^0}}{N_{10^0}^{20^0}}$	$\frac{N_0^{10^0}}{N_{10^0}^{20^0}} \times 1{,}47$	$\times 1{,}9$	$\times 1{,}77$
160–435	0,64	$\frac{30}{49} = 0{,}61$	0,68	0,74	0,65
435–855	1,2	$\frac{69}{89} = 0{,}78$	0,75	0,84	0,96
855–1300	2,12	$\frac{58}{60} = 0{,}97$	0,93	0,95	1,01
1300–3000	3,14	$\frac{117}{98} = 1{,}2$	1,15	1,03	0,94

* l. c. unter 2, S. 601, Tabelle 1.

Es ist schon gemäß der Tabelle 1 nicht zu erwarten, daß eine Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Zahlenwerte dem absoluten Betrage nach bestehen wird. Wenn man aber die durch diese Zahlenergebnisse angedeutete Abhängigkeit von der Frequenz betrachtet, so fällt ein naher Parallelismus mit dem nach Klein-Nishina zu erwartenden Gange auf. In der vierten Spalte sind die nach Klein-Nishina für die entsprechenden Frequenzen berechneten Werte mit einem willkürlich, aber für alle Intervalle gleich gewählten Faktor (1,47)* multipliziert angegeben.

Die folgenden Spalten stellen das Resultat der Berechnung nach zwei anderen Theorien dar. Auch hier ist ein willkürlicher Faktor eingeführt, der dafür sorgt, daß im Mittel die berechneten Zahlen den beobachteten gleich werden.

Es ist die bemerkenswerte Übereinstimmung der in dritter und vierter Spalte angeführten Zahlen hervor zuheben, welche deutlich zugunsten der in den Klein-Nishinaschen Formeln enthaltenen Frequenzabhängigkeit spricht. Für die zwei folgenden Spalten ist der willkürlich eingeführte Faktor noch beträchtlicher, und es besteht offenbar eine wesentliche systematische Diskrepanz im Zellengange. Das durch die Zahlen der letzten Spalte dargestellte Gesetz (nach Dirac-Gordon) *stimmt auch qualitativ* mit dem beobachteten *nicht überein.*

Der feinere Verlauf der Verteilungskurve. Daß gründliche und zwar völlig unerwartete Abweichungen von dem theoretisch vorgeschriebenen Sachverhalt bestehen, wird sofort ersichtlich, wenn man von den über größere Winkelintervalle gemittelten Werten zu einer mehr ins Einzelne gehenden Betrachtung der Meßergebnisse übergeht.

Das zeigt Fig. 6, wo dasselbe Zahlenmaterial wie in Fig. 5 wiedergegeben ist, die Winkelintervalle aber gleich 2^0 gewählt sind. Die den einzelnen Kreuzchen entsprechenden Ordinaten geben die Zahlen der innerhalb des betreffenden kleinen Intervalls beobachteten Elektronen-

---

* Dieser Zahlenfaktor ist noch größer als der nach Tabelle 1 zu erwartende. Dazu ist zu bemerken, daß das hier betrachtete und das in der Tabelle 1 angeführte Material sich nicht decken. In der hier angeführten Zahlenreihe sind alle (567) $H\varrho$-Werte berücksichtigt, welche bis jetzt gewonnen wurden. Nur etwa 260 entsprechende ϑ-Werte von ihnen sind in die Tabelle 1 aufgenommen. Die bemerkte Diskrepanz hängt wohl zum Teile mit den gewissen bei der Auswahl der Bahnen zugelassenen Fehlern zusammen. Es gibt nämlich eine gewisse Anzahl von Bahnen, für welche der entsprechende Winkelwert registriert, der $H\varrho$-Wert aber nicht gemessen wurde. Das kommt öfter bei den sich der Grenzrichtung ($\vartheta = 20^0$) nähernden Bahnen vor, da in diesem Falle eine kürzere Bahnstrecke abgebildet wird.

bahnen an. Die nach Klein-Nishina zu erwartende Verteilung ist mittels derselben graphischen Darstellung wie in Fig. 5 ungefähr angedeutet.

Es fällt sofort auf, daß die Dispersion der einzelnen Häufigkeitswerte (der einzelnen Kreuzchen) zu groß und „anomal" ist, als daß die wahre Mittelwertkurve als durch die Begrenzungslinie des Diagramms approximiert angenommen werden könnte. Es liegen nämlich solche Fälle vor,

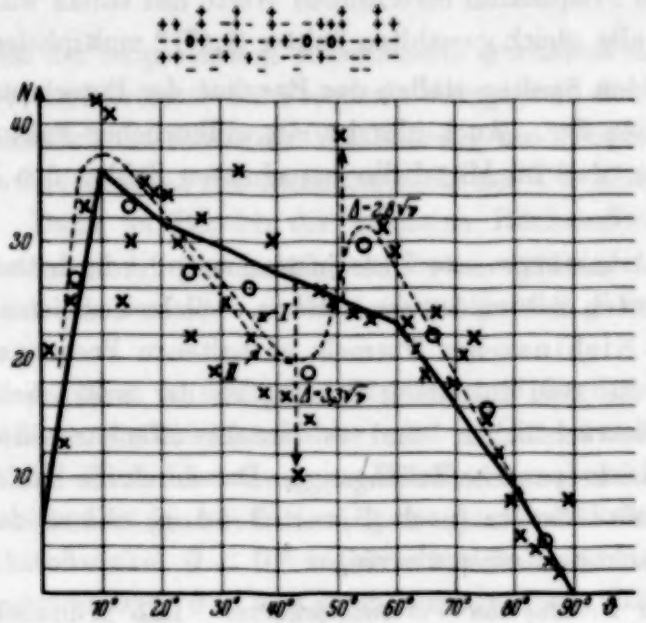


Fig. 6.

wie bei $\vartheta = 43^0$, wo die Abweichung von diesem vermuteten Mittelwert den *dreifachen* Betrag des mittleren statistischen Fehlers überschreitet.

Wenn man nur die zwei in Fig. 7 markierten Abweichungen, von anderen auch sehr beträchtlichen abgesehen, der statistischen Schwankung zuzuschreiben versucht und die betreffende Wahrscheinlichkeit abschätzt, so wird man zu der Größenordnung 10^{-5} geführt. Von dieser Größenordnung ist nämlich die Wahrscheinlichkeit, daß von zehn Einzelwerten (zwischen 40 und 60°) die zwei betreffenden Abweichungen erreicht oder überschritten werden.

Es ist also nicht möglich, sich mit der vermuteten Verteilungskurve zu begnügen, und die zwei betrachteten ausgezeichneten Punkte sowie auch die benachbarten scheinen die Existenz eines Minimums (bei $\vartheta = 43^0$) und des entsprechenden Maximums (etwa bei $\vartheta = 50$ bis 54^0) nahe zu legen*.

* Es muß besonders betont werden, daß es nicht möglich ist, die Komplexität des Frequenzspektrums (an und für sich) für die Existenz der sekundären Maxima verantwortlich zu machen. Die Formeln von Klein-

Bei näherer Betrachtung zeigt sich aber, daß die bemerkten Verstöße noch weitergehend sind. Denn wenn man versucht, eine Kurve von der oben angedeuteten Art zu konstruieren, so wird man zu dem Resultate geführt, daß es nicht möglich ist, mit *einem* Maximum und entsprechenden Minimum herauszukommen*.

Wird z. B. diese Kurve wie in Fig. 6 gezeichnet (punktierte Kurve I), so bleibt noch eine zu große Divergenz bezüglich der einzelnen Punkte

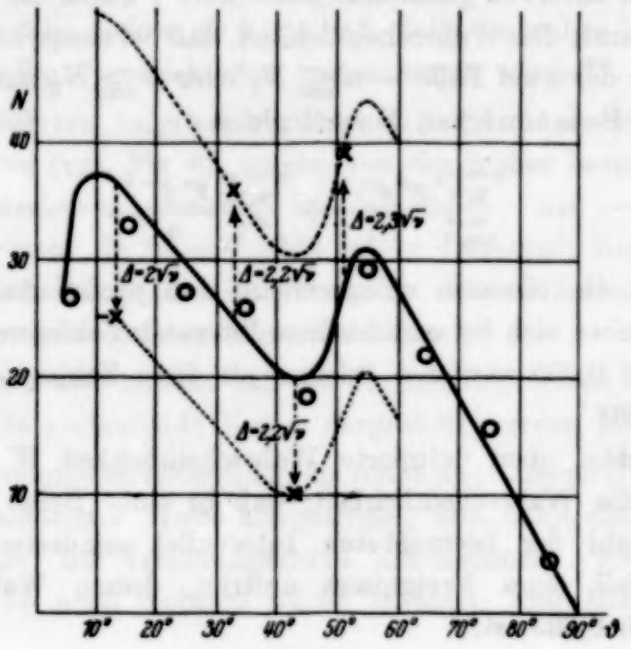


Fig. 7.

bestehen. (Die in den Figg. 6 und 7 gezeichneten kleinen Kreise geben die Mittelwerte für entsprechende 10^0 betragende Intervalle an.)

Auch in diesem Falle können einige einfache Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen stattfinden, welche zu dem Schlusse führen, daß auch die Vermutung einer solchen eigenartigen Kurve nicht ausreicht, um die Beobachtungsergebnisse darzustellen.

Um dies klar zu zeigen, sind vier in Fig. 7 gezeichnete (in dem vorstehenden Diagramm enthaltene) Punkte ausgesondert, und es ist die Frage gestellt, wie gr[illegible]ß die Wahrscheinlichkeit ist, daß innerhalb des in Fig. 7

Nishina (sowie die anderen) können solche Maxima auch bei exakter Verfolgung der Linienstruktur des Strahlenspektrums nicht ergeben.

* Vorübergehend sei bemerkt, daß eine solche Kurve noch mit dem allgemeinen Charakter der bekannten Streuintensitätskurve verträglich sein dürfte. Der angenommene „wellenartige" Verlauf der Elektronenkurve könnte nämlich noch zugelassen werden, ohne sich in irgendwelcher Inflexion der Intensitätskurve der sekundären Quantenstrahlung zu äußern.

angegebenen, die 25 Einzelergebnisse (Einzelintervalle) darstellenden Bereichs die punktiert angegebenen Grenzen mindestens viermal getroffen oder überschritten werden, daß also irgendwelche vier (oder mehr) von den 25 Punkten an der Grenze oder außerhalb des zwischen den punktierten Kurven eingeschlossenen Flächengebiets liegen?

Diese Wahrscheinlichkeit kann wie folgt einfach abgeschätzt werden.

In jedem Punkte der ausgezogenen Kurve (der Fig. 7) ist der zu dem entsprechenden Intervall gehörende Mittelwert ν durch die Ordinate dieses Punktes bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem herausgegriffenen Intervall einer der zwei Fälle $n \leqq N_1$ oder $n \geqq N_2$ zutrifft, berechnet sich nach der Poissonschen Formel gleich

$$\sum_{n=0}^{n=N_1} \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!} + \sum_{n=N_2}^{n=\infty} \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}.$$

Will man die Grenzen entsprechend den punktierten Kurven auswählen, so ergeben sich für verschiedene Intervalle Zahlenwerte, welche von etwa 0,045 bis 0,025 variieren (kleiner als diese Zahlen sind), im Mittel kleiner als 0,035.

Die gesuchte, oben definierte Wahrscheinlichkeit W berechnet sich ungefähr als die Wahrscheinlichkeit, daß in einer Reihe von 25 Einzelereignissen (Zahl der betrachteten Intervalle) mindestens viermal der günstige Ausfall eines Ereignisses auftritt, dessen Wahrscheinlichkeit jedesmal gleich 0,035 ist,

d. h. $$W = \sum_{n=4}^{n=25} \frac{25!}{n!\,25-n!} (0{,}035)^n (0{,}965)^{25-n} < 0{,}01.$$

Auch durch die in Fig. 7 gezeichnete, wohl „unnatürliche" Kurve wird also die Darstellung des Versuchsbefundes nicht erzielt*.

Zu demselben Schlusse führt auch das Resultat des Vergleichs der drei vorhin erwähnten getrennt betrachteten Teilserien.

Für jedes Intervall zwischen 20 und 60° und jede Versuchsreihe wurde die Differenz zwischen der betreffenden Zahl der Bahnen und der Ordinate der vermuteten Mittelwertkurve bestimmt. Im oberen Teile der Fig. 6 sind die Zeichen dieser Differenzen für die entsprechenden Intervalle angeführt. Aus der Fig. 6 ist zu entnehmen, daß in 11 von 20 Fällen die drei

* Diese Kurve ist zwar nicht ganz ohne Willkür, doch so gezeichnet, daß außer den betrachteten keine anderen Maxima-Minimastellen und keine Inflexionen auftreten, und auch so, daß sie den durch kleine Kreise angegebenen Mittelwerten nahe entspricht.

einander folgenden Schwankungen die gleichen Zeichen haben. Da die Wahrscheinlichkeit der dreimaligen Wiederholung der Zeichen gleich $^1/_4$ zu setzen ist, so wäre die gefundene Kombination (oder irgendwelche andere dieselbe oder noch größere Zahl gleichsinniger Abweichungen enthaltende) mit einer Wahrscheinlichkeit

$$W = \sum_{n=11}^{n=20} \frac{20!}{n!\,20-n!} \left(\frac{1}{4}\right)^n \left(\frac{3}{4}\right)^{20-n}$$

zu erwarten, welche *kleiner als* 0,004 ist*, falls die wahre Mittelwertkurve ähnlich der in Fig. 7 gezeichneten angenommen würde**.

[Die angeführten Angaben beziehen sich auf die zweite Variante der Häufigkeitskurve (vgl. Fig. 6), welche von der früher besprochenen etwas verschieden, nämlich so gezeichnet ist, daß die +- und —-Abweichungen gleich oft auftreten. In bezug auf die früher vermutete Kurve (I) sind die Einzelwerte etwas unsymmetrisch verteilt. Das Endresultat bleibt aber auch bezüglich dieser letzten Kurve bestehen.]

Es stellt sich also heraus, daß die Versuchsergebnisse überhaupt nicht durch eine glatt verlaufende Kurve dargestellt werden können.

Es ist am wenigsten notwendig, die schon zugelassene Unregelmäßigkeit noch in viel schärferer Weise anzunehmen und dann die Existenz einer zweiten „Spitze" der Verteilungskurve anzunehmen. Es hat wohl den Anschein, als ob noch mehrere solche Maxima- und Minimastellen vorhanden sind.

Zusammenfassung. Zum Schlusse sind die gewonnenen Ergebnisse zusammenzufassen. Es ist zuerst zu konstatieren, daß die ermittelte statistische Verteilung (im Mittel) in guter Übereinstimmung mit den allgemeinen Forderungen der Quantentheorie und dem in großen Zügen bekannten Intensitätsgesetz der Streustrahlung gefunden ist (was die Fig. 5 prüft).

Einige den verschiedenen Theorien gemeinsame Aussagen werden durch das Experiment gestützt. Es besteht z. B. keine Diskrepanz zwischen den

---

* Das Resultat der oben dargelegten Berechnung ist von diesem letzten Befunde zum Teile unabhängig, obschon die Vermutung der soeben betrachteten Kombination das Auftreten in der resultierenden Verteilung der größeren Abweichungen als der in Fig. 7 angegebenen schon mit einer beträchtlichen Wahrscheinlichkeit involviert.

** Die oben angeführte vierte (der stärkeren Filterung entsprechende) Versuchsreihe ist mit den übrigen drei nicht vergleichbar, zeigt aber klar dieselbe Besonderheit.

verschiedenen Verteilungsformeln bezüglich des Gebiets der größeren Rückstoßwinkel (bzw. kleiner Streuwinkel). In diesem Bereich (bei etwa $\vartheta = 60$ bis 90^0) findet auch eine befriedigende Übereinstimmung* des statistischen Befundes mit der theoretischen Kurve statt (vgl. das Diagramm der Fig. 6)**.

Die von allen verglichenen Theorien in mehr oder weniger scharf ausgeprägter Weise geforderte Vorwärtsverschiebung der Emissionsrichtung bei Verkleinerung der Wellenlänge ist klar bemerkbar (vgl. Tabellen 2, 3 und 4).

Wenn von dem speziellen Vergleich mit den verschiedenen Theorien und vor allem mit den von der Quantendynamik herrührenden Vorschriften die Rede ist, so zeigt sich mit aller Schärfe, daß die Dirac-Gordonsche Lösung nicht haltbar ist. (Der ältere von Compton gegebene Ansatz stimmt in mehr befriedigender Weise mit dem experimentellen Befunde überein.)

Was dagegen die Klein-Nishinasche Theorie anbetrifft, so ist in mehreren Punkten eine sehr nahe Anlehnung an den Erfahrungsbefund konstatiert worden.

Schon bei einer oberflächlichen Betrachtung fällt eine gute Übereinstimmung hinsichtlich des allgemeinen Charakters der Verteilung auf. Diese Verteilung zeigt z. B. eine ausgeprägte charakteristische Anhäufung bei etwa 10^0, welche nach der Klein-Nishinaschen Formel (nach anderen Theorien aber nicht) vorausgesehen werden konnte.

Es finden auch sehr bemerkenswerte quantitative Koinzidenzen statt. Tabellen 2 bis 4 scheinen zu zeigen, daß die Frequenzabhängigkeit durch diese Theorie (nicht aber durch die anderen) richtig bestimmt ist. Besonders zwingend scheint das Resultat des Vergleichs der für fünf Winkelintervalle berechneten und beobachteten Zahlenergebnisse zu sein (Tabelle 1, Fig. 5).

---

* Der abweichende Wert bei $\vartheta = 88$ bis 90^0 kommt nicht in Betracht. Eine geringe Anzahl sehr kurzer Bahnen von außerordentlich kleiner Energie, deren Emissionswinkel nahe 90^0 sind, wurden nicht ausgemessen und mit dem Wert $\vartheta = 90^0$ in das Diagramm aufgenommen.

** Es ist mit den Forderungen der Theorie durchaus im Einklang, daß die Emission bei 90^0 auf Null fällt. Die Richtungen mit negativen Komponenten gegen die γ-Strahlen sind ja verboten. Es besteht jedoch hier eine gewisse Störung, welche sich dadurch äußert, daß eine sehr geringe Zahl der Bahnen mit kleiner negativer Komponente ($\vartheta > 90^0$) beobachtet wird, welche immer eine verhältnismäßig sehr geringe Energie haben (von der Ordnung Zehner kV). Es ist vermutlich an eine dem Eigenimpuls (orbitale Geschwindigkeit) des Elektrons zuzuschreibende Streuung zu denken.

An dieser Stelle ist auch daran zu erinnern, daß, wie schon mehrfach betont wurde*, die Klein-Nishinasche Formel zu richtigen Werten der Streukoeffizienten führt.

Bei näherer Betrachtung stellt sich aber eine eigentümliche Besonderheit deutlich heraus, welche in schroffstem Widerspruch zu der zurzeit üblichen Auffassungsweise der betrachteten Erscheinungen zu sein scheint. Die Beobachtungsergebnisse scheinen nämlich zwingend zu zeigen, daß sekundäre und zwar vermutlich scharf ausgeprägte Maxima und Minima der Verteilungskurve vorhanden sind. Es hat den Anschein, als ob der mit dem Emissionswinkel variierende Häufigkeitswert mit beträchtlicher Amplitude um die mittlere, der von Klein-Nishina berechneten etwa gleichen Kurve schwankt.

Es ist wohl zu beachten, daß die größte Vorsicht notwendig ist, um solche Schlußfolgerung auf Grundlage des statistischen Befundes zu ziehen, denn ein ähnlicher Sachverhalt könnte auch sehr leicht durch statistische Schwankungen vorgetäuscht werden. Falls aber die gefundenen Schwankungen gewisse Grenzen überschreiten, was der Fall ist, werden die betreffenden Aufschlüsse besonders scharf und zwingend, denn die Messungsfehler können nicht dafür verantwortlich gemacht werden, sondern bringen im Gegenteil die stärkste Tendenz mit sich, um alle vorhandenen Verschiedenheiten der Häufigkeitswerte auszugleichen. Bei der Beurteilung der Resultate sind also ausschließlich die statistischen Fehler zu berücksichtigen**.

---

* L. H. Gray, l. c. S. 666 (1929); E. C. Stoner, Phil. Mag. **7**, 841, 1929; D. Skobelzyn, l. c. S. 2; G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 345, 1930. Es scheint festgestellt zu sein, daß das Absorptionsgesetz (die Frequenzabhängigkeit des Streukoeffizienten) ziemlich genau erfüllt ist. Es ist zu bemerken, daß dies Gesetz, von dem absoluten Betrage des Schwächungskoeffizienten abgesehen, nach allen drei hier betrachteten Theorien innerhalb des γ-Strahlengebietes nahe gleich gegeben wird. Die Zahlenwerte der Streukoeffizienten sind aber verschieden und werden nach Klein-Nishina richtig berechnet.

** Es kann nicht von der Möglichkeit irgendwelcher die Meßergebnisse beeinflussenden Fehler von etwa „psychologischem" Ursprung oder irgendwelcher „Nachwirkung" die Rede sein. Der Mechanismus der Messung und Berechnung schließt diese Möglichkeit vollständig aus. Denn bei der verwendeten Meßmethode ist es völlig unmöglich, das endgültige Meßresultat während der Durchführung der Ausmessung, auch nicht ungefähr, vorauszusehen. Dies Meßresultat hängt auch von den einzelnen Ablesungen ($\Delta\xi$, $\Delta\eta$, Δp) bei verschiedener Orientierung der ausgemessenen Strecke in sehr verschiedener Weise ab. Die von zwei Beobachtern unabhängig gewonnenen Meßserien zeigen dieselbe Besonderheit.

Über die soeben formulierte, den eigentümlichen Charakter der Verteilungskurve betreffende Feststellung hinaus kann zurzeit nichts bestimmtes gesagt werden, und es muß völlig darauf verzichtet werden, den feineren Verlauf dieser Verteilungskurve zu verfolgen. Dafür sind die bis jetzt gewonnenen Ergebnisse nicht genügend genau, so daß die betreffenden Aufschlüsse noch zu stark von den statistischen Fehlern sowie auch von den Messungsfehlern beeinflußt sein können.

Die in dieser Schrift berührten Fragen können nicht durch eine einzige Arbeit erschöpft werden.

Es wird auch darauf verzichtet, nach einer haltbaren Deutung der soeben besprochenen Anomalie zu suchen und z. B. die Frage zu besprechen, ob sie nicht in irgendwelcher Weise damit zusammenhängen dürfte, daß die Streutheorie für den Fall des „Einelektronenproblems" entwickelt ist, das Experiment es dagegen mit dem Zusammenwirken der interatomaren Elektronen und dem betreffenden „Mehrkörperproblem" entsprechenden Erscheinungen zu tun hat.

Paris, 19. September 1930.

Die Spektralverteilung des inneren Photoeffekts in den plastisch deformierten NaCl-Kristallen.

Von **M. N. Podaschewsky** in Odessa.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1930.)

1. Es wurde die Wirkung der plastischen Deformation auf die Spektralverteilung des primären Photostromes in den mit Röntgenstrahlen gefärbten natürlichen und getemperten Steinsalzkristallen im Wellenbereich von 410 bis 690 mμ untersucht. — 2. Es wurde festgestellt, daß die Deformation neben einer allgemeinen Verminderung der Empfindlichkeit (Senkung der Kurve) eine Verschiebung des Maximums nach der Seite der längeren Wellen bewirkt. — 3. Die Vergrößerung der Belastung ruft einen weiteren Abfall und Verschiebung des Kurvenmaximums hervor. Diese Verschiebung kann bis 30 mμ erreichen. — 4. In einigen Fällen wird mit der Zeit teilweise eine Regression der Lage und der Größe des Maximums beobachtet.

§ 1. In früheren Arbeiten des Verfassers* wurde festgestellt, daß die plastische Deformation in dem mit Röntgenstrahlen gefärbten Steinsalz von einer merklichen Verminderung der photoelektrischen Empfindlichkeit im spektral unzerlegten Lichte begleitet ist. In der vorliegenden Mitteilung sind die Ergebnisse einer systematischen Untersuchung der Spektralverteilung der Photoleitfähigkeit plastisch deformierter NaCl-Kristalle dargelegt.

In den Hauptzügen war die Versuchsanordnung ganz analog der früher angewandten**. Das Saitenelektrometer nach Lutz-Edelmann wurde mit einer Empfindlichkeit von 1000 Skalenteilen/Volt versehen. Die Kapazität des Meßsystems wurde etwas vermindert. Der Gradient des auf dem Kristall angelegten Feldes wurde bis zu 10000 Volt/cm gehoben.

Die Dicke der Kristalle war 1 bis 1,5 mm. Als Quelle des Meßlichtes im Gebiete von 410 bis 700 mμ diente ein Monochromator, dessen Kollimatorspalt durch eine Osram-Punktlichtlampe von 1000 HK, mit Gleichstrom gespeist, belichtet wurde. Die Energieverteilung im Spektrum des Monochromators wurde sorgfältig untersucht. Für die hilfsinfrarote Insolation wurde die Bogenlampe 15 A mit Hartgummifilter von 0,25 mm Dicke verwendet.

---

* M. N. Podaschewsky, Die Naturwissensch. **16**, 353, 1928; ZS. f. Phys. **50**, 362, 1929; Ukrainische Phys. Abhandl. **2**, 79, 1930.

** M. N. Podaschewsky, ZS. f. Phys. **50**, 362, 1929, § 2 u. 3.

Es wurden natürliche Steinsalzkristalle aus Bachmut untersucht und getemperte, nach der Methode Obreimow und Schubnikow* hergestellte Kristalle zur Vermeidung der inneren Spannungen verwendet. Die Präparate wurden mit Röntgenstrahlen sensibilisiert (durch eine Coolidgeröhre mit W-Antikathode von 150 kV; 4 mA im Abstand von 20 cm von der Antikathode, 10 bis 20 Minuten**.

Das Präparat (etwa $15 \times 10 \times 1{,}5$ mm³ Spaltstücke von Steinsalz mit Glycerinelektroden und Schutzring aus Graphit) wurde in eine Kammer mit trocknender Substanz gestellt.

Die Beobachtungen wurden einen Tag, nachdem ein ständiges Regime sich im Präparat einstellte, begonnen. Nach jeder Messung des Photostroms wurde die Erregung*** durch infrarote Belichtung nach der Methode von Gudden und Pohl bei kurzgeschlossenen Elektroden**** zerstört.

Die Bemessung der Spektralverteilung der Leitfähigkeitskurve wurde in der Richtung vom roten zum violetten Spektrumgebiet durchgeführt. Durch eine Reihe vorläufiger Messungen wurde die Kurve für einen noch nicht deformierten Kristall festgestellt, und nach dem wurde der Kristall einer Deformation unterworfen. Es wurde eine Deformation des einseitigen Drucks und Biegung angewendet†.

Wie in der früheren Arbeit festgestellt wurde, ist die plastische Deformation von einer Verminderung der photoelektrischen Empfindlichkeit des Kristalls begleitet. Die Verminderung geht in den ersten Augenblicken nach der Belastung recht schnell, dann nach und nach langsamer und verläuft parallel dem Gange der Deformation.

Diese Erscheinung kann eine gewisse systematische Fehlerquelle verursachen, wenn man in Aussicht nimmt, daß eine Reihe der Spektralmessungen einige Minuten Zeit beträgt. Deswegen wurden die Messungen erst nach Verlauf von 5 bis 10 Minuten nach dem Anlegen der Belastung durchgeführt, sobald die Geschwindigkeit der Deformation merklich abnimmt. Um den Einfluß des vermutlich fortdauernden Deformationsprozesses auszugleichen, wurde die Spektralkurve in zwei Richtungen bemessen, von der roten zur violetten und umgekehrt (Kurve *a* und *b*, Fig. 1).

---

* J. W. Obreimow u. A, W. Schubnikow, ZS. d. Russ. Phys. Ges. **58**, 817, 1927.

** Der Verfasser dankt innigst Dr. L. A. Gustavson u. A. A. Chrennikow, den Leitern des Röntgenkabinetts des Ersten Staatlichen Hospitals, für ihre liebenswürdige Zuvorkommenheit beim Gebrauch der Röntgenapparatur.

*** B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 123, 1920; **30**, 14, 1924.

**** Ebenda **33**, 251, 1925.

† M. N. Podaschewsky, l. c. § 4.

Als Bestimmungswert wurde die mittlere Bedeutung beider Messungen für dieselbe Wellenlänge genommen.

Die Ursache des zweiten Fehlers konnte in der Entfärbung* als Folge der Wirkung der aktinischen Strahlen liegen. Wie es unsere Versuchsergebnisse erwiesen, kann in unseren Versuchsbedingungen bei kurzdauernder und schwach intensiver Belichtung diese Erscheinung keinen merkbaren Einfluß vorstellen.

Endlich kann die Kristalldeformation das Erscheinen von piezo- und triboelektrischen Ladungen hervorrufen**. Diese Ladungen verschwinden erhebliche Zeit vor dem Anfang der Messungen.

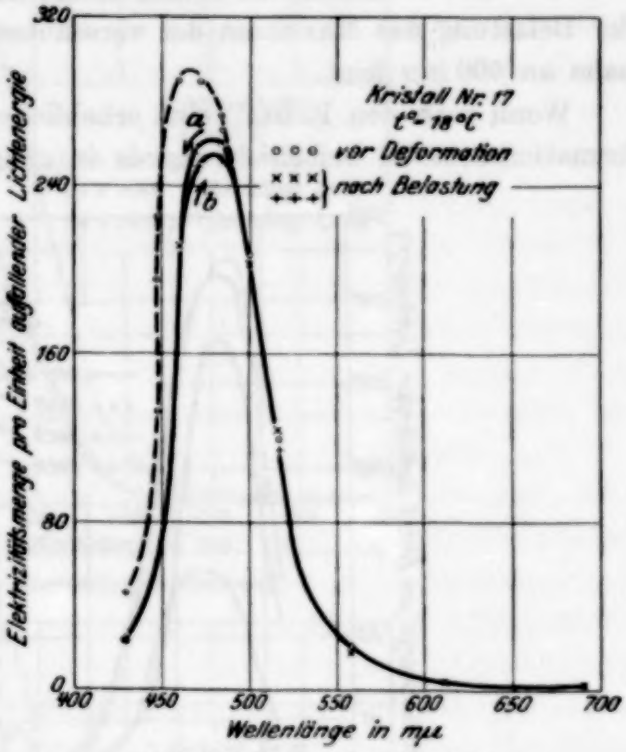


Fig. 1. Wirkung der Deformation.

§ 2. Die Versuchsergebnisse sind graphisch in den Fig. 1 bis 4 dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Wellenlänge in mμ angegeben, auf den Ordinaten die entsprechende Elektrizitätsmenge pro Einheit der auffallenden Lichtenergie in willkürlich gewählten Einheiten.

In Fig. 1 ist mit Punkten die Kurve eines der Deformation nicht unterworfenen Kristalls bezeichnet. Die Messung, die 5 Minuten nach dem Anlegen der Belastung durchgeführt wurde, ergab, daß als Folge der Deformation die Kurve neben einer allgemeinen Senkung der lichtelektrischen Empfindlichkeit zugleich eine Verschiebung des Maximums nach der Seite der längeren Wellen erweist. Die Kurve *a* wurde nachfolgend in der Richtung vom Rot zum Violett durchmessen und die Kurve *b* umgekehrt.

Die Vergrößerung der Belastung bewirkt weitere Verminderung und Verschiebung des Maximums nach den größeren Wellen (Fig. 2).

* P. L. Bailey, Phys. Rev. **24**, 495, 1924; C. W. Röntgen u. A. Joffe, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921.

** M. N. Podaschewsky, l. c.; E. Zehnowizer, ZS. d. Russ. Phys. Ges. **62**, 197, 1930; Z. Gyulai u. D. Hartly, ZS. f. Phys. **56**, 378, 1928.

Die punktierte Linie zeigt die Kurve vor der Deformation, die Linie ... 7 Minuten nach der 4,5 kg-Belastungswirkung, o o o 7 Minuten nach der 7,5 kg-Belastungswirkung und +++ 7 Minuten nach Deformation mit 13,2 kg Belastung.

Wie es die Versuche erwiesen, strebt bei fortdauernder Vergrößerung der Belastung das Maximum der verschobenen Kurve zur Grenzlage, die nahe an 500 mμ liegt.

Wenn man den Kristall eine erhebliche Zeit in einem ständigen Deformationszustand beibehielt, wurde in einigen Fällen eine teilweise und

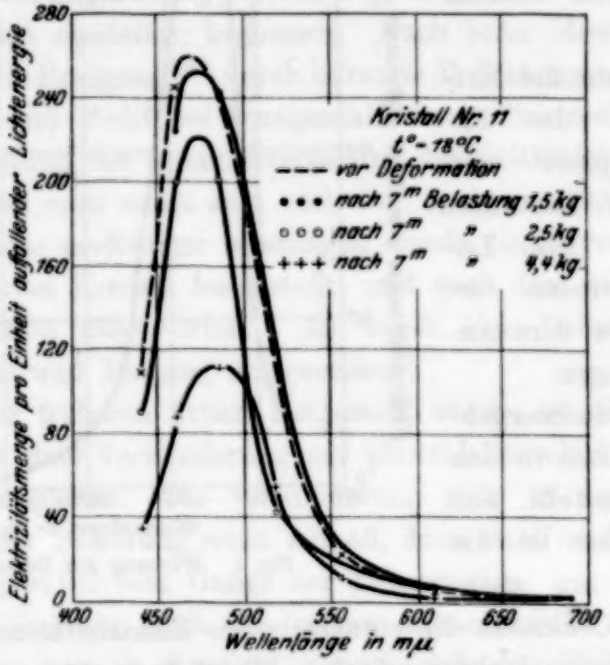


Fig. 2. Wirkung der wachsenden Belastung.

zuweilen eine fast vollkommene Regression der Lage und Größe des Maximums beobachtet (Fig. 3); das Punktierte vor der Deformation, +++ nach 1 Stunde nach Anlegen der Belastung von 8,7 kg, ××× nach 25 Stunden Wirkung der nämlichen Belastung. Analoge Erscheinungen sind in Fig. 4 zu beobachten.

Wie es scheint, sind diese Erscheinungen im natürlichen Zusammenhang mit der früher beobachteten Regression der Empfindlichkeit zum spektral unzerlegten Lichte*.

Versuche mit getemperten Kristallen ergaben analoge Resultate, es wurde hier nur eine größere Empfindlichkeit gegen Deformation sowohl für den Photostrom als für den Dunkelstrom beobachtet. Die in unseren Ver-

* M. N. Podaschewsky, l. c. § 5, Fig. 5.

suchen beobachtete dunkle Leitfähigkeit bildet sich aus zwei Werten, dem Strom, der durch den Kristall geht, und dem Strom, der über die Oberfläche gleitet, da die angewendete Methode (Schutzring aus Graphit) keine vollkommene Sicherung vor den oberflächigen Strömen gab.

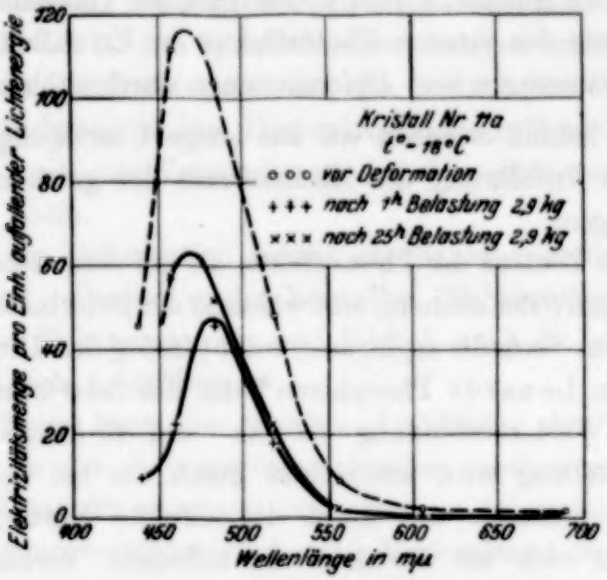


Fig. 3. Regressionserscheinung.

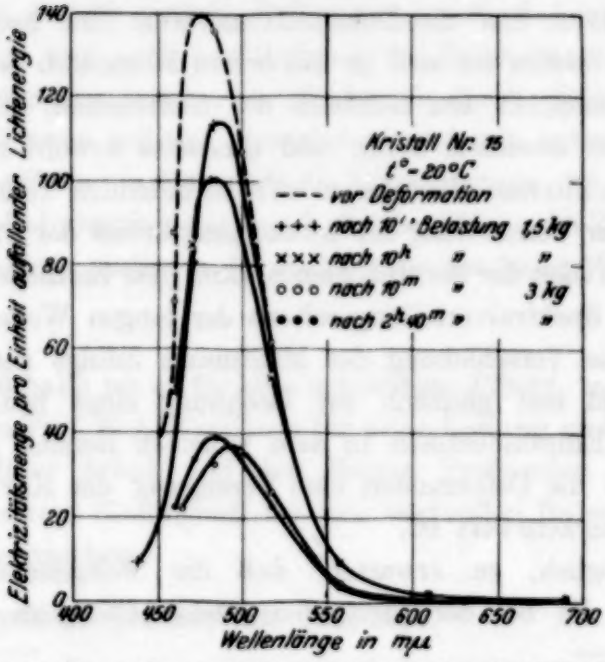


Fig. 4. Regressionserscheinungen bei wachsender Belastung.

Es ist zu bemerken, daß die Kristalle, die durch eine Abspaltung von großen gefärbten Steinsalzblöcken erhalten werden, augenblicklich eine Verschiebung des spektralen Maximums ohne absichtliche Deformation

ergaben. Zweifellos entsteht diese Verschiebung als Resultat einer Deformation während der Abspaltung. Die große Empfindlichkeit der Kristalle in bezug auf Deformation benötigt äußerste Vorsicht bei der Präparatausführung, um den Effekt der Verschiebung möglichst zu vermeiden.

Wir hatten die Absicht, bei der Fortsetzung der Versuche unter anderem auch die Messung des inneren Photoeffektes in Kristallen möglichst frei von inneren Spannungen und Deformationen durchzuführen.

§ 3. Zum Schluß erlauben wir uns einige Überlegungen hinsichtlich einer möglichen Aufklärung des Mechanismus der geschilderten Erscheinungen beizufügen.

Ein Teil der Zentren des Photoeffekts, die auf dem Gebiet der größten Deformation liegen (Gleitebenen), sind während der Deformation den größten nicht-irreversiblen Veränderungen ausgesetzt (analog den Druckzerstörungserscheinungen in Lenards Phosphoren* die die Zerstörung der Zentren als Folge der Wiederverbindung der Na- und Cl-Atome herbeiführen.

Diese Vorstellung wird unterstützt durch die bei der Deformation beobachtete Lumineszenz und durch die teilweise Entfärbung des Kristalls**, woraus sich als Resultat ein teilweiser Verlust der Photoempfindlichkeit ergibt.

Zweifellos kann hier die Deformationswärme eine bedeutende Rolle spielen, welche, indem sie sich in den ersten Momenten der Deformation in kleinen Räumen, in den Gebieten der Gleitebenen, lokalisiert, auch erhebliche Werte erreichen kann, und ihrerseits sowohl zur Zerstörung der in den benachbarten Gleitebenen sich befindenden Teilen der Zentren mitwirken als zur Vermittlung der Abtrennungsarbeit der Photoelektronen in den anderen Teilen der Zentren dienen kann (das Zerfließen des Kurvenmaximums der Spektralverteilung seitens der langen Wellen). Es ist zu betonen, daß die Verschiebung des Maximums infolge der Deformation einseitig ist und fast gänzlich auf Rechnung einer bedeutenden Verminderung der Empfindlichkeit in dem violetten Bereich der Kurve geschieht, so daß die Deformation eine Verengung der Kurve hervorruft, was höchst bemerkenswert ist.

Es ist möglich, zu erwarten, daß die weitgehenden Strukturveränderungen, die bei der plastischen Deformation im Kristallinnern

---

* P. Lenard, Elster - Geitel - Festschrift, Braunschweig 1915, S. 669; K. Göggel, Ann. d. Phys. **67**, 310, 1922; H. Kuppenheim, ebenda **67**, 113, 1922.

** A. Smekal, Phys. ZS. **27**, 837, 1926; Wien. Anz. 1927, Nr. 3 u. 8; Estralto Dagli Atti del Congresso Internationale dei Fisici, Como, 1927, S. 17.

entstehen, imstande sind, den freien Elektronenweg bei der primären photoelektrischen Wirkung von den anderen teilweise oder gar nicht durch Deformation beeinflußten Teile der Zentren zu verändern. Durch diese beiden Prozesse kann man die Verminderung der photoelektrischen Empfindlichkeit bei der Deformation sowohl in vorangehenden Versuchen mit weißem Licht als in den Spektraluntersuchungen aufklären.

Endlich kann die Deformation auf die Zentren des Photoeffekts im Sinne einer Veränderung in dem Dispersionsgrad des Metalls der Zentren* wirken, woraus auch eine Verminderung der Abspaltungsarbeit des Elektrons entstehen kann.

Die durch die Deformation bewirkten Strukturzerstörungen können sich mit der Zeit teilweise wieder herstellen (Rekristallisation) und die Länge des freien Elektronenweges und folglich auch die photoelektrische Empfindlichkeit sich vergrößern.

In dieser Weise kann eine gewisse Aufklärung der Regression der Empfindlichkeit in den deformierten Kristallen gegeben werden.

Die angeführten Erwägungen sind nur ein Arbeitsschema, um eine gewisse Erleichterung beim Untersuchen des Mechanismus der Erscheinungen zu gestatten, die unbedingt einer weiteren Erforschung bedürfen.

Wir glauben, daß die optische Erforschungsmethode leichter anwendbar und bequemer ist und auch ausführlicher die Erscheinungen aufzuklären gestattet. Im einzelnen werden die gleichzeitig durchgeführten Messungen der Absorptionskurven mit den elektrischen und rein optischen Methoden ermöglichen, die Frage zu lösen, ob die Verminderung der Photoempfindlichkeit bei der Deformation nur durch die Zerstörung der Zentren bewirkt wird oder gleichzeitig auch von der Verkürzung des freien Elektronenweges abhängt.

Zum Schluß halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinen innigsten Dank dem Herrn Prof. E. A. Kirillow für seine Leitung und sein ständiges Interesse an dieser Arbeit und den Herren Professoren J. J. Frenkel und N. N. Semenow (Leningrad) für ihre wertvollen Ratschläge und Anweisungen auszusprechen.

Odessa, Physikalisches Institut, Juni 1930.

---

* K. Przibram, Wien. Anz. 1926, Nr. 18, Mitt. d. Wien. Ra-Inst. Nr. 188.

Berechnung der Affinität des Wasserstoffatoms zum Elektron.

Von **P. Starodubrowsky** in Dnepropetrowsk.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. September 1930.)

Die Affinität des Wasserstoffatoms zum Elektron stellt, wie bekannt, die Differenz der Energie des negativen Wasserstoffions (H^-) und des Wasserstoffatoms im Normalzustande, d. h. die Ionisationsenergie des H^- dar. Die Energie des Normalzustandes des Wasserstoffatoms beträgt Rh oder 312 kcal/Mol. Die theoretische Bestimmung der Energie von H^- ist mit denselben Schwierigkeiten verknüpft wie seinerzeit die Berechnung der Energie des normalen Heliumatoms. Es sei erwähnt, daß diese letzte Aufgabe von Kellner* gelöst wurde und — mit noch größerem Erfolg — von Hylleraas**, welcher die Methode von Ritz auf die Variationsaufgabe anwendete, aus welcher man die Schrödingersche Gleichung für ein Atomsystem mit zwei Elektronen erhält, die sich im Felde einer zentralen positiven Ladung $Z = 2$ befinden.

Bethe*** berechnete die Affinität des Wasserstoffatoms zum Elektron zum erstenmal mit Hilfe der Wellenmechanik, indem er für H^- ($Z = 1$) die Berechnungen Hylleraas' bis zur dritten Näherung wiederholte.

Eine analoge Berechnung unternahm der Verfasser unabhängig auf Vorschlag von Prof. B. N. Finkelstein. Die Veröffentlichung der Arbeit von Bethe veranlaßte mich, meine Rechnungen weiterzuführen.

Die vorliegende Notiz enthält die Resultate der Berechnungen der Affinität des Wasserstoffatoms zum Elektron in der vierten Näherung. Um einige Eigentümlichkeiten der Hylleraasschen Methode zu beleuchten, die selbst vom Verfasser (l. c.) nicht genügend betont wurden, müßten wir auf Einzelheiten der Berechnungen eingehen.

Die Energie E des Grundzustandes des von uns betrachteten Systems mit zwei Elektronen (H^+, H^-, Li^- usw.) stellt den kleinsten Wert des Integrals in dieser Variationsaufgabe dar, aus welcher folgende Schrödingersche Gleichung erhalten wird:

$$\left.\begin{aligned} \left[\Delta_1 + \Delta_2 + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{Z\varepsilon^2}{r_1} + \frac{Z\varepsilon^2}{r_2} - \frac{\varepsilon^2}{r_{12}}\right)\right]\psi = 0, \\ \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \qquad (i = 1; 2). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

* G. W. Kellner, ZS. f. Phys. **44**, 91, 1927.

** Egil A. Hylleraas, ebenda **54**, 347, 1929.

*** H. Bethe, ebenda **57**, 815, 1929.

Hier sind folgende Bezeichnungen angenommen: u ist die ruhende Masse des Elektrons, r_1 und r_2 die Entfernungen der Elektronen vom Kern, r_{12} der Abstand zwischen beiden Elektronen, Z die Ladung des Atomkerns (Z ist eine ganze Zahl).

Wenn nach Hylleraas für die unabhängigen Variablen r_1, r_2 und r_{12} angenommen wird, so stellt die Energie des Grundzustandes des Atoms mit dem Kern Z und zwei Elektronen den kleinsten Wert λ des Integrals

$$\left.\begin{aligned}\int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_2-r_1|}^{r_2+r_1} dr_{12} \Big\{ & r_1 r_2 r_{12}\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial r_1}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial r_2}\right)^2+2\left(\frac{\partial\psi}{\partial r_{12}}\right)^2\right] \\ & + r_2\,(r_1^2-r_2^2+r_{12}^2)\,\frac{\partial\psi}{\partial r_1}\frac{\partial\psi}{\partial r_{12}} + r_1\,(r_2^2-r_1^2+r_{12}^2)\,\frac{\partial\psi}{\partial r_2}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial r_{12}} \\ & - 2Z\left[r_{12}\,(r_1+r_2)-\frac{r_1 r_2}{Z}\right]\psi^2\Big\} = \text{Min.} = \lambda\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

dar, unter der Bedingung

$$Z^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_2-r_1|}^{r_2+r_1} dr_{12}\cdot r_1 r_2 r_{12}\cdot\psi^2 = 1.$$

Als Einheit der Energie dient hier die Größe $Rh\,Z^2$, folglich ist

$$E = \lambda\cdot Rh\,Z^2.$$

Als Längeneinheit dient die Größe

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2\mu\varepsilon^2} = 0{,}532\ \text{Å}.$$

Wenn wir mit Hylleraas neue Variablen

$$s = r_1 + r_2,\quad t = r_1 - r_2,\quad u = r_{12}$$

einführen, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \Big\{ & u\,(s^2-t^2)\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial s}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)^2\right] \\ & + 2s\,(u^2-t^2)\,\frac{\partial\psi}{\partial s}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial u} + 2t\,(s^2-u^2)\,\frac{\partial\psi}{\partial t}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial u} \\ & - [4Zsu-s^2+t^2]\,\psi^2\Big\} = \text{Min.} = \lambda\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

unter der Bedingung

$$\frac{Z^2}{2}\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt\cdot u\,(s^2-t^2)\,\psi^2 = 1.$$

Die unbekannte Funktion ψ wird angenähert durch den Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \varphi(ks;\ kt;\ ku), \\ \text{wo} \qquad \varphi &= e^{-\frac{s}{2}} P(s;\ t;\ u), \\ P &= \sum_{n,\,l,\,m=0}^{\infty} c_{n,\,2l,\,m}\, s^n t^{2l} u^m. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Durch Einsetzen von (4) in (3) überzeugen wir uns, ohne die Frage über die Bestimmung der Koeffizienten k und c_i zu lösen, daß wir es weiterhin hauptsächlich nur mit solchen Ausdrücken zu tun haben werden wie

$$\int_0^{\infty} ds \int_0^{s} du \int_0^{u} dt \cdot e^{-s} s^p t^q u^r = \frac{P(+q+r+2)!}{(q+1)(r+q+2)}.$$

Wenn wir nach Hylleraas für die Bequemlichkeit der Berechnung folgende Hilfsgrößen einführen:

$$\left.\begin{aligned} M &= \int_0^{\infty} ds \int_0^{s} du \int_0^{u} dt \left\{ u(s^2 - t^2) \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial u}\right)^2 \right] \right\} \\ &\quad + 2s(u^2 - t^2) \frac{\partial \varphi}{\partial s} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial u} + 2t(s^2 - u^2) \frac{\partial \varphi}{\partial t} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial u}, \\ N &= \frac{Z^3}{2} \int_0^{\infty} ds \int_0^{s} du \int_0^{u} dt \cdot u(s^2 - t^2) \varphi^2, \\ L &= \int_0^{\infty} ds \int_0^{s} du \int_0^{u} dt \cdot [4Zsu - s^2 + t^2] \varphi^2, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

so erhalten wir

$$\frac{k^2 M - k L}{N} = \text{Min.} = \lambda. \tag{6}$$

In der letzten Formel hängen die Größen M, L und N nur von den Koeffizienten c_i ab; die gesuchte Größe λ aber erscheint als Funktion aller c_i und k.

Laut allgemeiner Regel müssen die Werte c_i und k, welche λ zum Minimum machen, folgende Gleichungen erfüllen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \lambda}{\partial c_i} &= 0, \\ \frac{\partial \lambda}{\partial k} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die letzte dieser Gleichungen zeigt, daß laut (6) λ zum Minimum wird bei

$$\left.\begin{aligned} k &= \frac{L}{2M} \\ \text{woraus} \quad \lambda &= -\frac{L^2}{4MN}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Praktisch kann die Berechnung von λ mittels der Gleichung (8) ausgeführt werden, wenn die Zahl der Variablen (d. h. c_i) drei nicht überschreitet. Auf diesem Wege bestimmten Bethe und Hylleraas die Affinität des Wasserstoffatoms zum Elektron in der dritten Näherung.

In weiteren Näherungen folgt, bei Heranziehung einer größeren Anzahl von Gliedern in der Reihe (4), daß man, wie Hylleraas zeigte, von der Gleichung (6), ohne die Gleichung (7) ausnutzen zu können, auszugehen hat.

Differentiiert man Gleichung (6), so erhält man ein System von Gleichungen, wie

$$k^2 \frac{\partial M}{\partial c_i} - k \frac{\partial L}{\partial c_i} - \lambda \frac{\partial N}{\partial c_i} = 0. \tag{9}$$

Für dies System linearer homogener Gleichungen wird in bekannter Weise die Determinante gebildet, aus welcher also die Größe λ zu bestimmen ist.

Die Ordnung dieser Determinante ist gleich der Zahl der Unbekannten.

Wir müssen jedoch zuerst die Größe k angeben; sie wird gewöhnlich aus den vorhergehenden Näherungen entnommen. So setzte Hylleraas beim Berechnen der Energie des Heliums in der sechsten Näherung den Wert k, welchen er aus der dritten Näherung entnahm, in die entsprechende Determinante sechster Ordnung ein.

Wie hier gezeigt wird, kann durch dies Verfahren der entsprechenden Annäherung prinzipiell eine genügende Genauigkeit des Resultats nicht erreicht werden.

Wenn für die Abhängigkeit der Größe k von der Näherung (s. Fig. 1) sich eine Kurve ergibt, die sich schnell ihrem asymptotischen Werte nähert, so ist eine solche Auswahl von k dennoch nur dadurch zu erklären, daß man hiermit einer gründlichen sehr umständlichen Untersuchung entgehen kann*. Das Minimum von λ der folgenden Näherung liegt zwar auf dem Gebiete von k, das dem Werte des k der vorhergehenden Näherung nahesteht, jedoch kann dies nicht als Kriterium für die Auswahl von k dienen und gibt

* Unten gebe ich eine allgemeine Formel zur Bestimmung der Werte k und λ in der ersten Näherung für beliebige Z. Auf Grund der Gleichungen (10) und (8) erhalten wir sofort $k = 2(Z - {}^5/_{16})$; $\lambda = -2/Z^2 (Z - {}^5/_{16})^2$, hieraus unter anderen die schon längst bekannte Größe

$$E = -2(Z - {}^5/_{16})^2 \cdot Rh.$$

keine Sicherheit, nach ermüdenden Rechnungen ein gutes Resultat zu erhalten. Letzteres wird durch die Bestimmung von c_i kontrolliert; das aus M, N und L berechnete λ muß, wenn k der gegebenen Näherung entspricht, mit dem unmittelbar aus der Determinanten erhaltenen λ übereinstimmen.

Angesichts dieser Tatsache und noch mehr, weil die Kurve der Abhängigkeit des k von der Näherung für Wasserstoff (Fig. 1) sehr weit von ihrem asymptotischen Werte entfernt ist, unternahmen wir es, von dem System der Gleichungen (6) ausgehend, einige Werte für λ auszurechnen, die den Werten k entsprechen, welche beiderseits von dem aus der dritten Näherung genommenen $k = 1{,}535$ liegen.

Hierzu berechneten wir M, N und L für unsere Normierung der Länge und Energie mit der Genauigkeit der sechsten Näherung aus der Gleichung (5), wobei wir mit Hylleraas

$$\varphi = e^{-\frac{s}{2}}(c_0 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 s + c_4 s^2 + c_5 u^2)$$

setzten.

Für M, N und L erhielten wir folgende Werte:

$$\left.\begin{aligned}
M = {} & c_0(8c_0 + 50c_1 + 96c_2 + 64c_3 + 288c_4 + 192c_5) \\
& + c_1(128c_1 + 584c_2 + 270c_3 + 1600c_4 + 1400c_5) \\
& + c_2(1920c_2 + 576c_3 + 3840c_4 + 3840c_5) \\
& + c_3(176c_3 + 2112c_4 + 1344c_5) \\
& + c_4(8064c_4 + 9984c_5) \\
& + c_5(4992c_5) \\
\frac{N}{Z^2} = {} & c_0(16c_0 + 140c_1 + 192c_2 + 192c_3 + 1344c_4 + 768c_5) \\
& + c_1(384c_1 + 1232c_2 + 980c_3 + 7840c_4 + 5040c_5) \\
& + c_2(2304c_2 + 1536c_3 + 13824c_4 + 9216c_5) \\
& + c_3(672c_3 + 10752c_4 + 6144c_5) \\
& + c_4(48384c_4 + 55296c_5) \\
& + c_5(19200c_5) \\
L = {} & c_0[(32Z - 10)c_0 + (240Z - 64)c_1 + (384Z - 72)c_2 \\
& \quad + (320Z - 100)c_3 + (1920Z - 600)c_4 + (1152Z - 280)c_5] \\
& + c_1[(576Z - 140)c_1 + (2240Z - 384)c_2 + (1440Z - 384)c_3 \\
& \quad + (10080Z - 2688)c_4 + (6720Z - 1536)c_5] \\
& + c_2[(4608Z - 624)c_2 + (2688Z - 504)c_3 + (21504Z - 4032)c_4 \\
& \quad + (15360Z - 2464)c_5] \\
& + c_3[(960Z - 300)c_3 + (13440Z - 4200)c_4 + (8064Z - 1960)c_5] \\
& + c_4[(53760Z - 16800)c_4 + (64512Z - 15680)c_5] \\
& + c_5[(23040Z - 5040)c_5].
\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Für das weitere $Z = 1$ gesetzt und mit Beschränkung auf das letzte Glied c_3 erhielt ich durch Ausrechnen $\partial/\partial c_i$ von M, N und L und Einsetzen dieser Werte in Gleichung (9) die Bedingung der Lösbarkeit des Systems (9) als Determinante vierter Ordnung:

$$\begin{vmatrix} (16k^2-44k-32\lambda) & (50k^2-176k-140\lambda) & (96k^2-312k-192\lambda) & (64k^2-220k-192\lambda) \\ (50k^2-176k-140\lambda) & (256k^2-872k-768\lambda) & (584k^2-1856k-1232\lambda) & (270k^2-1056k-980\lambda) \\ (96k^2-312k-192\lambda) & (584k^2-1856k-1232\lambda) & (3840k^2-7968k-4608\lambda) & (576k^2-2184k-1536\lambda) \\ (64k^2-220k-192\lambda) & (270k^2-1056k-980\lambda) & (576k^2-2184k-1536\lambda) & (352k^2-1320k-1344\lambda) \end{vmatrix} = 0. \quad (11)$$

Diese Gleichung ist von der neunten Ordnung in bezug auf λ und k. Das Minimum von λ, als Funktion von k betrachtet, ergibt die gesuchte Energie λ des negativen Ions des Wasserstoffatoms und folglich auch die Größe der Affinität des Elektrons zum Wasserstoffatom.

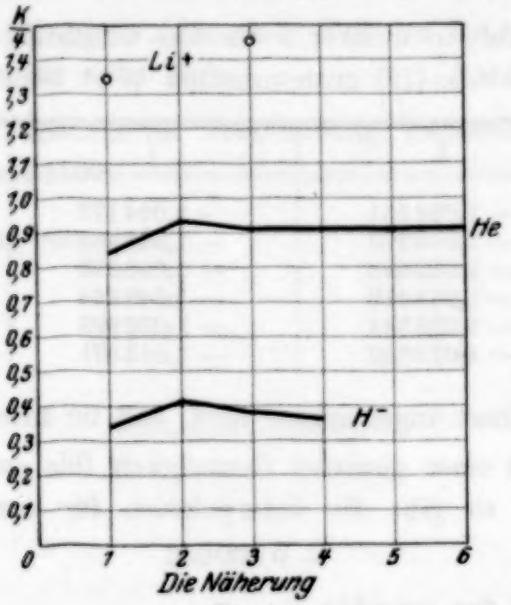


Fig. 1.

Zur Bestimmung dieses Minimums wurden die Werte für λ aus der Gleichung (11) für die Werte

$$k = 1,\ 1{,}2\ \ 1{,}4,\ \ 1{,}6,\ \ 1{,}8,\ \ 2{,}0$$

mit einer Genauigkeit, die 10^{-6} übertrifft, ausgerechnet. Die Resultate der Berechnung sind folgende:

k	λ
1,0	— 1,024177
1,2	— 1,046036
1,4	— 1,052395
1,6	— 1,049524
1,8	— 1,036993
2,0	— 1,012871

(12)

Diese Zahlen wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate durch eine Interpolationsformel dargestellt, nach welcher die Lage des Minimums bestimmt wurde.

Beschränken wir uns auf die vierte Potenz von k, so erhalten wir einen Ausdruck folgender Art:

$$\lambda = +0{,}088185\,k^4 - 0{,}550090\,k^3 + 1{,}397343\,k^2 - 1{,}652815\,k - 0{,}306874. \quad (13)$$

Das Minimum dieses Ausdruckes entspricht dem Werte k, nämlich

$$k = 1{,}428203,$$

was für λ den Wert

$$\lambda_{\min} = -1{,}052797$$

ergibt.

Zur Abschätzung der Genauigkeit unserer Rechnungen stellten wir folgende Tabelle auf, in welcher $\bar{\lambda}$ den aus Gleichung (13) ausgerechneten und λ den aus Tabelle (12) entnommenen Wert bedeutet.

k	$\bar{\lambda}$	λ	$\lambda - \bar{\lambda}$
1,0	— 1,024251	— 1,024177	+ 0,000074
1,2	— 1,045773	— 1,046033	— 0,000263
1,4	— 1,052698	— 1,052395	+ 0,000303
1,6	— 1,049419	— 1,049524	— 0,000105
1,8	— 1,036944	— 1,036993	— 0,000049
2,0	— 1,012892	— 1,012871	+ 0,000021

Wenn angenähert angenommen wird, daß im Intervall 1,4 bis 1,6 die Kurve $(\lambda - \bar{\lambda})$ mit einer gewissen Genauigkeit (bis zur vierten Dezimale) eine Gerade ist, so gibt die Interpolation für den Fehler den Wert

$$+ 0{,}000246.$$

Folglich muß das gesuchte λ

$$\lambda = -1{,}052551$$

sein.

Hieraus ergibt sich die Energie des negativen Ions des Wasserstoffatoms

$$E = -1{,}05255 \cdot Rh$$

und der Wert der Affinität des Wasserstoffatoms zum Elektron

$$E_H^{(4)} = -(E + Rh) = 16{,}3956 \text{ kcal/Mol.}$$

Weil also der größte numerische Fehler unserer Rechnungen gleich 0,0001 ist, so ist endgültig die Affinität des Wasserstoffatoms zum Elektron in der vierten Näherung

$$E_H^{(4)} = (16{,}40 \pm 0{,}03) \text{ kcal/Mol.}$$

Zusammenfassung. Es wird gezeigt, daß durch Einsetzen des aus den vorhergehenden Näherungen entnommenen k in Gleichung (9) bei der Berechnung von λ der gewünschte Erfolg nicht erreicht wird.

Die Anwendung des hier gegebenen Verfahrens bei der Rechnung in der vierten Annäherung der Affinität des Wasserstoffatoms zum Elektron ergibt eine bessere Zahl als die Resultate der Rechnungen Hylleraas'* in der sechsten Näherung.

Zum Schluß spreche ich Herrn Prof. B. N. Finkelstein meinen innigsten Dank aus für das vorgeschlagene Thema und die mir erteilten Ratschläge und Anweisungen.

Prof. A. J. Brodsky danke ich für die Überlassung der Rechenmaschine.

Herrn Stud. S. Pirogow, der einen Teil der Rechnungen ausführte, danke ich herzlichst für seine Hilfe.

Dnepropetrowsk, Institut für Volksbildung, Lehrstuhl für theoretische Physik, Juni 1930.

---

* ZS. f. Phys. **63**, 291, 1930.

Zur Metallreflexion.

Von **Josef Zahradníček** in Brünn.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. September 1930.)

Aus den Maxwellschen Gleichungen und zugehörigen Grenzbedingungen hatte Prof. B. Macků für eine ebene linear polarisierte elektromagnetische Welle die Formeln für die optischen Konstanten der isotropen absorbierenden Körper in der Form

$$n^2 = \sin^2\varphi\left[1 + \frac{\operatorname{tg}^2\varphi\cos^2 2\psi}{(1+\sin 2\psi\cos\Delta)^2}\right],$$

$$k^2 = \frac{\operatorname{tg}^2\varphi\sin^2 2\psi\sin^2\Delta}{(1+\sin 2\psi\cos\Delta)^2 + \operatorname{tg}^2\varphi\cos^2 2\psi}$$

abgeleitet. Die Macků'sche Ableitung ist allgemeiner als bei Drude, der von der Fresnelschen für isotropes Dielektrikum geltenden Formel

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha^*}{\operatorname{tg}\alpha} = -\frac{\cos(\varphi+\varphi')}{\cos(\varphi-\varphi')}$$

ausgegangen ist und für die Dielektrizitätskonstante den komplexen Ausdruck

$$\varkappa = n^2(1-ik)^2$$

eingesetzt hat. Dieser Ausdruck ist aber nur im Falle der normal einfallenden Welle gültig. — Wenn wir den Einfluß der Absorption in der Form

$$e^{-\frac{\delta z}{\gamma}} \quad \text{statt} \quad e^{-\delta z},$$

wie es bei Drude und Macků der Fall ist, einführen, wo z/γ den Strahlenweg in dem absorbierenden Mittel bedeutet, so ergibt sich für den Absorptionsindex die Formel

$$k = \frac{\operatorname{tg}^2\varphi\sin 2\psi\cos 2\psi\sin\Delta}{(1+\sin 2\psi\cos\Delta)^2 + \operatorname{tg}^2\varphi\cos^2 2\psi},$$

während für den Brechungsindex dieselbe Formel wie bei Macků bleibt. — Drude und nach ihm auch andere Autoren haben die Messungen in der Weise ausgeführt, daß bei $\alpha = 45^0$ der Kompensator auf $\Delta = \pi/2$ eingestellt wurde, und es wurden der Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ und das Hauptazimut $\bar{\psi}$ gesucht, bei denen das Feld dunkel wurde. Verfasser hält es für vorteilhafter, bei fest gehaltenen Einfallswinkeln φ die zugehörigen Winkel ψ und Δ aufzusuchen und aus diesen Messungen durch Interpolation den Wert von n und k für $\Delta = \pi/2$ zu berechnen. — In der Arbeit wird eine Tabelle mit den von Minor für Silber ausgeführten Messungen, eine Tabelle mit den Messungen von Drude und eine mit den Messungen für PbS mitgeteilt. Zum Vergleich sind diese Messungen nach den Formeln Drudes, Macků's und des Verfassers berechnet. — Zum Schluß ist der besondere Fall aus der Macků'schen Formel für $\sigma = 0$ abgeleitet, nämlich die Formel für den Brechungsindex eines isotropen nicht absorbierenden Körpers

$$n^2 = \sin^2\varphi\,[1 + \operatorname{tg}^2\varphi\operatorname{tg}^2(\psi - 45^0)].$$

In seinen im Wintersemester 1924/25 über „*elektromagnetische Wellen*" abgehaltenen Vorlesungen leitete der im vorigen Jahre gestorbene Professor

B. Macků unter anderem auch die Beziehungen ab, welche aus der Maxwellschen Theorie für die Reflexion der elektromagnetischen Wellen an Metallen folgen. Dabei löste Macků das Problem der Metallreflexion etwas allgemeiner, als es Drude* in seinen Abhandlungen getan hatte.

Im folgenden gebe ich die etwas abgeänderte Lösung Mackus an, und zwar der Einfachheit halber mittels der imaginären Größen, und füge einige Messungen hinzu.

Für einen isotropen absorbierenden Körper werden die Maxwellschen Gleichungen in der Form geschrieben:

$$\varkappa\frac{\partial X}{\partial t}+4\pi\sigma X=c\left(\frac{\partial N}{\partial y}-\frac{\partial M}{\partial z}\right),\qquad \mu\frac{\partial L}{\partial t}=-c\left(\frac{\partial Z}{\partial y}-\frac{\partial Y}{\partial z}\right),\tag{1}$$

wo $\varkappa$ die Dielektrizitätskonstante, μ die Permeabilität des Mediums, X, Y, Z, L, M, N die Komponenten der elektrischen bzw. der magnetischen Feldstärke, c die kritische Geschwindigkeit bedeuten. Wenn wir $\varkappa$ als eine von der Richtung und der Zeit unabhängige Konstante und $\mu = 1$ annehmen, erhalten wir daraus in bekannter Weise folgende Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial Y}{\partial y}+\frac{\partial Z}{\partial z}=0,\qquad \frac{\partial L}{\partial x}+\frac{\partial M}{\partial y}+\frac{\partial N}{\partial z}=0\tag{2}$$

und

$$\varkappa\frac{\partial^2 X}{\partial t^2}+4\pi\sigma\frac{\partial X}{\partial t}=c^2\Delta X.\tag{3}$$

Ohne die Allgemeinheit zu beschränken, legen wir die Einfallsebene einer ebenen monochromatischen linear polarisierten Welle in die yz-Ebene, die Ebene $z = 0$ sei die Grenzfläche zwischen einem isotropen homogenen Dielektrikum und einem isotropen absorbierenden Medium, einem Metall mit der Leitfähigkeit σ. Für das elektromagnetische Feld im Metall wählen wir als Integrale obiger Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} X&=X_0 e^{-\frac{\delta z}{\gamma}}\sin(u+\varepsilon),\quad Y=Y_0 e^{-\frac{\delta z}{\gamma}}\sin(u+\eta),\\ Z&=Z_0 e^{-\frac{\delta z}{\gamma}}\sin(u+\zeta),\end{aligned}\right\}\tag{4}$$

wo

$$u=\omega\left(t-\frac{\beta y+\gamma z}{v}\right)$$

* P. Drude, Ann. d. Phys. **35**, 508, 1888; **39**, 481, 1890; **64**, 159, 1898; Lehrbuch der Optik, 3. Aufl., S. 343, Leipzig 1912.

und β, γ die Richtungskosinus der Normale der Welle sind, welche unter dem Winkel φ in das isotrope Medium einfällt und in dem absorbierenden Medium sich unter dem Winkel φ' ($\sin\varphi' = \beta$, $\cos\varphi' = \gamma$) fortpflanzt. Die obere Lösung schreiben wir in der Form

$$X = X_0 e^{i\left[\omega\left(t - \frac{\beta y + (\gamma - i\gamma')z}{v}\right) + \delta\right]} \text{ usw.,} \qquad (4')$$

wo

$$\frac{\delta}{\gamma} = \frac{\omega\gamma'}{v}$$

ist. Für die Konstanten gelten dabei die Beziehungen

$$\varkappa = n^2(1 - \gamma'^2), \quad 2\pi\sigma = n^2\gamma\gamma'\omega, \quad \gamma' = \frac{\delta}{\gamma}\cdot\frac{v}{\omega} = \frac{k}{\gamma}, \qquad (5)$$

wo $n = c/v$ den Brechungsindex, k den Absorptionsindex und $T = 2\pi/\omega$ die Periode bedeuten.

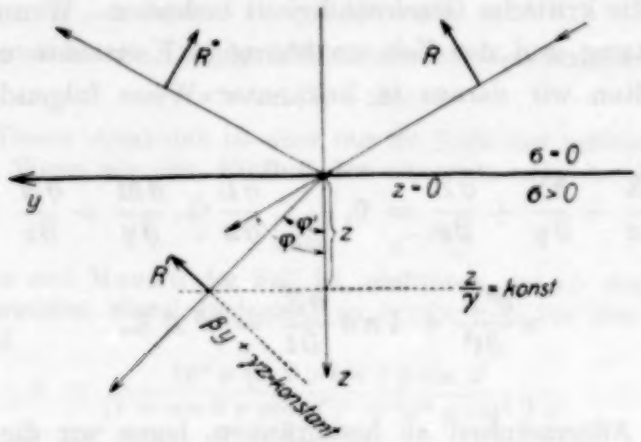


Fig. 1.

Der Absorptionsindex ist durch die Gleichung (4) definiert, welche die Schwächung der Amplitude auf dem Wege z/γ aussagt. Die Ebene der gleichen Phase hat im Metall die Gleichung

$$\beta y + \gamma z = \text{const},$$

die Ebene der gleichen Amplitude

$$z/\gamma = \text{const}$$

schließt mit der vorigen den Winkel φ' ein* (Fig. 1).

Setzen wir die Lösung (4') in die Gleichung (2) ein, so erhalten wir

$$e^{i(\eta - \zeta)} = \frac{i\gamma' - \gamma}{\beta}\,\frac{Z_0}{Y_0} \qquad (6)$$

* Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XX, S. 194, 240, Berlin 1928.

und daraus weiter

$$\cos(\eta-\zeta) = -\frac{\gamma}{\beta}\frac{Z_0}{Y_0}, \quad \sin(\eta-\zeta) = \frac{\gamma'}{\beta}\frac{Z_0}{Y_0}.$$

Wenn wir die resultierende Amplitude in der Einfallsebene R_0, d. i.

$$R_0^2 = Y_0^2 + Z_0^2$$

einführen, so erhalten wir für die Komponenten der elektrischen Feldstärke in der Einfallsebene

$$Y_0 = R_0\sqrt{\frac{\gamma^2+\gamma'^2}{1+\gamma'^2}}, \qquad Z_0 = -R_0\frac{\beta}{\sqrt{1+\gamma'^2}}; \tag{7}$$

für die Komponenten der magnetischen Feldstärke erhalten wir aus den Gleichungen (1) folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} L &= -\frac{nR_0(\gamma+i\gamma')[(\gamma-i\gamma')^2+\beta^2]}{\sqrt{(1+\gamma'^2)(\gamma^2+\gamma'^2)}}e^{i(u+\eta)}, \\ M &= nX_0(\gamma-i\gamma')e^{i(u+\epsilon)}, \quad N = -nX_0\beta e^{i(u+\epsilon)}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Unter der Voraussetzung, daß die ebene monochromatische linear polarisierte Welle unter dem Winkel φ im isotropen Medium auf die Grenzebene $z=0$ einfällt, sind die Grenzbedingungen: die Gleichheit der tangentiellen Komponenten sowohl der elektrischen als auch der magnetischen Intensität:

$$\left.\begin{aligned} X+X^* &= X', \quad Y+Y^* = Y', \\ L+L^* &= L', \quad M+M^* = M'; \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

dabei stehen auf der linken Seite die Komponenten der einfallenden und der reflektierten Welle, auf der rechten Seite die der gebrochenen. Diese Grenzbedingungen müssen in jedem Punkte der Grenzebene $z=0$ und in jeder Zeit erfüllt werden. Für die einfallende bzw. für die reflektierte Welle gelten dabei folgende Beziehungen:

$$Y = R\cos\varphi, \quad Z = -R\sin\varphi, \quad Y^* = -R^*\cos\varphi, \quad Z^* = -R^*\sin\varphi,$$

$$L = \frac{c}{v}(\beta Z - \gamma Y), \qquad M = \frac{c}{v}(\gamma X - \alpha Z),$$

$$L^* = \frac{c}{v}(\beta^* Z^* - \gamma^* Y^*), \qquad M^* = \frac{c}{v}(\gamma^* X^* - \alpha^* Z^*),$$

$$\alpha = \alpha^* = 0, \quad \beta = \beta^* = \sin\varphi, \quad \gamma = -\gamma^* = \cos\varphi.$$

Die Grenzbedingungen für die normalen Komponenten der elektrischen bzw. der magnetischen Induktion sind in dem vorgelegten Falle durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\varkappa_1(Z+Z^*) = \varkappa_2 Z' + 4\pi\sigma\int Z'\,dt, \quad \mu_1(N+N^*) = \mu_2 N'. \tag{9'}$$

Von den sechs Gleichungen (9) und (9′) sind wegen der Hauptgleichungen (1) nur vier voneinander unabhängig (9). Für die einfallende, reflektierte und gebrochene Welle gelten nämlich die Maxwellschen Gleichungen in der Form

$$\varkappa_1 \frac{\partial Z}{\partial t} = c\left(\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}\right), \quad \varkappa_1 \frac{\partial Z^*}{\partial t} = c\left(\frac{\partial M^*}{\partial x} - \frac{\partial L^*}{\partial y}\right),$$

$$\varkappa_2 \frac{\partial Z'}{\partial t} + 4\pi\sigma Z' = c\left(\frac{\partial M'}{\partial x} - \frac{\partial L'}{\partial y}\right).$$

Infolge der Grenzbedingungen

$$L + L^* = L', \quad M + M^* = M'$$

folgt daraus durch Addieren die erste von den Gleichungen (9′). In analoger Weise folgt aus den Hauptgleichungen

$$\mu_1 \frac{\partial N}{\partial t} = c\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right), \quad \mu_1 \frac{\partial N^*}{\partial t} = \cdots, \quad \mu_2 \frac{\partial N'}{\partial t} = \cdots$$

infolge der Grenzbedingungen für die elektrischen Feldstärken die zweite von den Grenzbedingungen für die normalen Komponenten der magnetischen Induktion.

Die vier Grenzbedingungen (9) führen zu folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
X_0 e^{i(u+\varepsilon)} + X_0^* e^{i(u+\varepsilon^*)} &= X_0' e^{i(u+\varepsilon')},\\
R_0 e^{i(u+\eta)} - R_0^* e^{i(u+\eta^*)} &= \frac{R_0'}{\cos\varphi}\sqrt{\frac{\gamma^2+\gamma'^2}{1+\gamma'^2}}\, e^{i(u+\eta')},\\
R_0 e^{i(u+\eta)} + R_0^* e^{i(u+\eta^*)} &= \frac{n R_0'(\gamma+i\gamma')[(\gamma-i\gamma')^2+\beta^2]}{\sqrt{(1+\gamma'^2)(\gamma^2+\gamma'^2)}}\, e^{i(u+\eta')},\\
X_0 e^{i(u+\varepsilon)} - X_0^* e^{i(u+\varepsilon^*)} &= \frac{n X_0(\gamma-i\gamma')}{\cos\varphi}\, e^{i(u+\varepsilon')}.
\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Durch Addieren bzw. Subtrahieren dieser Gleichungen werden Ausdrücke für die Amplituden des reflektierten und des gebrochenen Lichtes abgeleitet; in bezug auf die Identität

$$\pm(\gamma^2+\gamma'^2) + n\cos\varphi(\gamma+i\gamma')[(\gamma-i\gamma')^2+\beta^2]$$

$$= (\gamma+i\gamma')\left\{\frac{\cos\varphi}{n} \pm (\gamma-i\gamma') + n\cos\varphi\left[\gamma - i\gamma' + \frac{\cos\varphi}{n}\right]\left[\gamma - i\gamma' - \frac{\cos\varphi}{n}\right]\right\},$$

$$\beta^2 = \frac{1-\cos^2\varphi}{n^2}$$

finden wir daraus die Beziehung

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{R_0^*}{R_0}:\frac{X_0^*}{X_0}\right)e^{i\Delta} &= \frac{1-n\cos\varphi\left(\gamma-i\gamma'+\dfrac{\cos\varphi}{n}\right)}{1+n\cos\varphi\left(\gamma-i\gamma'-\dfrac{\cos\varphi}{n}\right)};\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

dabei ist die Phasendifferenz der beiden Komponenten im einfallenden (R, X) und reflektierten Licht (R^*, X^*)

$$\Delta = (\eta^* - \eta) - (\varepsilon^* - \varepsilon).$$

Wenn wir das Verhältnis der Amplituden

$$\frac{R_0^*}{R_0}:\frac{X_0^*}{X_0} = \frac{\operatorname{tg}\alpha^*}{\operatorname{tg}\alpha} = \operatorname{tg}\psi$$

einführen, wo α, α^* die Winkel bezeichnen, welche die Polarisationsebene der einfallenden bzw. der reflektierten Welle mit der Einfallsebene einschließt, so kann die vorige Gleichung (11) in die folgende

$$\frac{\cos 2\psi - i\sin 2\psi\sin\Delta}{1+\sin 2\psi\cos\Delta} = \frac{n\gamma - in\gamma'}{\sin\varphi\operatorname{tg}\varphi} \tag{11'}$$

umgeformt werden. Daraus werden die Beziehungen†

$$n\gamma = \frac{\sin\varphi\operatorname{tg}\varphi\cos 2\psi}{1+\sin 2\psi\cos\Delta}, \quad n\gamma' = \frac{\sin\varphi\operatorname{tg}\varphi\sin 2\psi\sin\Delta}{1+\sin 2\psi\cos\Delta} \tag{12}$$

und weiter dann die optischen Konstanten eines absorbierenden Körpers

$$\left.\begin{aligned} n^2 &= \sin^2\varphi\left[1+\frac{\operatorname{tg}^2\varphi\cos^2 2\psi}{(1+\sin 2\psi\cos\Delta)^2}\right], \\ k &= \frac{\operatorname{tg}^2\varphi\sin 2\psi\cos 2\psi\sin\Delta}{(1+\sin 2\psi\cos\Delta)^2+\operatorname{tg}^2\varphi\cos^2 2\psi}\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

abgeleitet.

Mackus Lösung

$$X = X_0 e^{-\vartheta z}\sin(u+\varepsilon)\ldots$$

führt zu der Formel für den Absorptionsindex k

$$k^2 = \frac{\operatorname{tg}^2\varphi\sin^2 2\psi\sin^2\Delta}{(1+\sin 2\psi\cos\Delta)^2+\operatorname{tg}^2\varphi\cos^2 2\psi};$$

die Formel für den Brechungsindex bleibt in beiden Fällen dieselbe.

---

† Auf einem anderen Wege hatte diese Gleichungen (12) A. Schuster abgeleitet. Vgl. A. Schuster, Einführung in die theoretische Optik, übersetzt von H. Konen, S. 311, Leipzig 1907 und Geiger u. Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XX, S. 244, 1928.

Drude leitete die Formeln für die optischen Konstanten der Metalle ab, indem er von der Fresnelschen Formel

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha^*}{\operatorname{tg}\alpha} = -\frac{\cos(\varphi+\varphi')}{\cos(\varphi-\varphi')},$$

die für ein isotropes Dielektrikum gilt, ausging und dabei für die dielektrische Konstante — Quadrat des Brechungsindex — den Wert

$$\varkappa = n^2(1-ik)^2$$

setzte. Diese Beziehung folgt aber aus den Maxwellschen Gleichungen nur für den Fall einer ebenen normal zur Grenzebene beider Mittel einfallenden Welle. Aus diesem Grunde wird das Problem der Metallreflexion durch die Drudeschen Gleichungen

$$n^2 = \frac{S^2\cos 2Q + \sin^2\varphi}{1-\operatorname{tg}^2\frac{\chi}{2}}, \quad k = \operatorname{tg}\frac{\chi}{2},$$

wobei

$$S = \sin\varphi\operatorname{tg}\varphi\operatorname{tg}P, \quad \operatorname{tg}\chi = \frac{S^2\sin 2Q}{S^2\cos 2Q+\sin^2\varphi},$$

$$\operatorname{tg}2Q = \operatorname{tg}2\psi\sin\Delta, \quad \cos 2P = \sin 2\psi\cos\Delta,$$

nur in erster Annäherung gelöst.

Bei den Messungen der optischen Konstanten absorbierender Körper sind Gegenstand der Messungen folgende Größen: der Einfallswinkel φ, das Azimut der Polarisationsebene des Analysators ψ, das Azimut der Polarisationsebene des Polarisators ist $\pi/4$, und die durch Metallreflexion entstehende Phasenverschiebung Δ. Nach Drudes Beispiel werden die Messungen mit einem Spektrometer mit Polarisationseinrichtung in der Art ausgeführt, daß am Kompensator die Phasendifferenz $\Delta = \pi/2$ eingestellt wird; es wird dann der zugehörige Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ und das Hauptazimut $\bar{\psi}$ gesucht*. Der Verfasser hält es vom Standpunkt der Meßtechnik für vorteilhafter, für einen Einfallswinkel φ die zugehörigen Winkel ψ und Δ aufzusuchen und aus mehreren Messungen für verschiedene Einfallswinkel die optischen Konstanten im Drudeschen Sinne durch Interpolation für $\Delta = \pi/2$ zu berechnen**.

---

* F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 14. Aufl., S. 408, Leipzig 1923.

** Nach Kettelers Vorgang berechnet man auch die optischen Konstanten der Metalle n_0, k_0 für den Einfallswinkel $\varphi = 0$ aus den Gleichungen (5), welche in unserem Falle in der Form

$$n^2\left(1-\frac{k^2}{\gamma^2}\right) = n_0^2(1-k_0^2), \qquad n^2 k = n_0^2 k_0$$

Als beste Messungen der letzten Zeit gelten diejenigen, die nach der photographischen, von Voigt angegebenen Methode ausgeführt worden sind. In der folgenden Tabelle 1 sind die Messungen von Minor* enthalten und nach den vorigen Formeln berechnet.

Tabelle 1. Minors Messungen optischer Konstanten von Silber; $\Delta = \pi/2$.

λ Å	$\bar{\varphi}$	$\bar{\psi}$	n		k			nk		
			Drude	Mackù	Drude	Mackù	Verf.	Drude	Mackù	Verf.
2263	62° 41′	22° 16′	1,41	1,51	0,75	0,80	0,65	1,11	1,21	0,98
2313	63 22	22 35	1,43	1,54	0,78	0,82	0,67	1,11	1,26	1,01
2500	65 44	24 08	1,49	1,63	0,92	0,93	0,77	1,32	1,51	1,24
2573	65 25	22 43	1,53	1,67	0,84	0,85	0,71	1,29	1,42	1,19
2749	65 07	23 23	1,49	1,62	0,86	0,88	0,73	1,28	1,43	1,18
2930	63 14	18 56	1,57	1,66	0,62	0,66	0,57	0,97	1,09	0,94
2981	62 42	18 27	1,56	1,64	0,58	0,63	0,53	0,91	1,03	0,87
3030	61 25	16 37	1,54	1,61	0,50	0,55	0,46	0,77	0,88	0,74
3060	60 35	15 42	1,53	1,58	0,46	0,51	0,43	0,70	0,80	0,67
3090	59 25	14 05	1,49	1,55	0,40	0,45	0,37	0,60	0,69	0,57
3110	58 06	13 39	1,44	1,48	0,36	0,42	0,35	0,52	0,63	0,51
3140	54 45	14 49	1,26	1,30	0,35	0,44	0,34	0,44	0,57	0,44
3160	52 28	15 38	1,13	1,19	0,38	0,45	0,34	0,43	0,54	0,40
3180	50 56	18 26	1,02	1,09	0,43	0,53	0,37	0,43	0,57	0,40
3200	49 20	21 10	0,91	1,00	0,46	0,59	0,39	0,42	0,59	0,39
3220	47 50	23 42	0,83	0,93	0,49	0,65	0,39	0,40	0,60	0,36
3240	47 34	26 23	0,76	0,89	0,55	0,73	0,40	0,42	0,64	0,35
3260	47 19	29 08	0,67	0,85	0,62	0,80	0,40	0,42	0,68	0,34
3280	47 50	31 50	0,61	0,83	0,74	0,89	0,39	0,45	0,73	0,32
3290	49 31	33 15	0,52	0,84	1,08	0,97	0,41	0,56	0,82	0,35
3320	52 01	37 02	0,40	0,90	1,61	1,01	0,29	0,65	0,91	0,26
3360	54 44	40 09	0,26	0,84	3,21	1,36	0,31	0,82	1,14	0,26
3460	58 31	41 09	0,22	0,87	5,01	1,58	0,34	1,10	1,38	0,30
3611	62 21	42 03	0,20	0,90	7,22	1,86	0,36	1,45	1,68	0,32
3950	66 36	43 06	0,16	0,93	12,3	2,28	0,35	1,91	2,12	0,32
4500	70 06	43 18	0,16	0,95	14,5	2,72	0,44	2,39	2,59	0,42
5000	72 31	43 29	0,17	0,97	17,1	3,13	0,52	2,94	3,02	0,50
5500	74 21	43 36	0,18	0,98	18,8	3,51	0,60	3,31	3,43	0,59
5893	75 35	43 47	0,18	0,98	20,6	3,83	0,62	3,64	3,76	0,61

Es ist interessant, zu bemerken, daß beim Silber im ganzen Bereich der Messungen der Absorptionsindex k nach der Formel des Autors kleiner als Eins ist, wie es die Theorie verlangt, und der Wert für den Brechungsindex nach der Mackuschen Formel nur wenig von Eins verschieden ist, während bei Drude $k \gg 1$ und der Wert für den Brechungsindex für $\lambda = 3950$ Å bis auf 0,155 sinkt.

---

geschrieben werden. Weil aber die optischen Konstanten n, k von dem Einfallswinkel abhängen, sind auch die Konstanten n_0, k_0 von dem Einfallswinkel abhängig. E. Ketteler, Theoretische Optik, S. 126, Braunschweig 1885.

* R. S. Minor, Ann. d. Phys. **10**, 581, 1903; W. Meyer, ebenda **31**, 1017, 1910.

Tabelle 2 enthält die Messungen von Drude* für gelbes Natriumlicht. Neben den Drudeschen Werten sind darin auch die nach den Mackůschen Formeln und die von Verfasser umgerechneten Werte der optischen Konstanten enthalten. Die Metalle sind nach ihrem Atomgewicht geordnet.

Tabelle 2. Drudes Messungen optischer Konstanten von Metallen für $\lambda = 5893$ Å.

	$\bar{\varphi}$	$\bar{\psi}$	n		k			nk		
			Drude	Macků	Drude	Macků	Verf.	Drude	Macků	Verf.
Wismut . .	77° 3′	31° 58′	1,90	2,10	1,93	1,81	1,60	3,66	3,81	3,37
Blei	76 42	30 45	2,01	2,19	1,73	1,47	1,48	3,48	3,22	3,24
Quecksilber .	79 34	35 43	1,73	1,96	2,87	2,58	2,23	4,96	5,06	4,58
Platin . . .	78 30	32 35	2,06	2,25	2,06	1,95	1,75	4,26	4,37	3,93
Gold . . .	72 18	41 39	0,366	1,01	7,71	2,92	1,00	2,82	2,96	1,02
Zinn	79 57	37 24	1,48	1,76	3,55	3,05	2,53	5,25	5,36	4,44
Silber . . .	75 42	43 35	0,181	0,987	20,3	3,85	0,732	3,67	3,80	0,723
Zink	80 35	34 45	2,12	2,31	2,60	2,42	2,18	5,48	5,57	5,04
Kupfer . . .	71 35	38 57	0,641	1,12	4,09	2,79	1,67	2,62	3,13	1,83
Nickel . . .	76 1	31 41	1,79	2,00	1,86	1,74	1,52	3,32	3,48	3,04
Stahl. . . .	77 3	27 49	2,41	2,58	1,38	1,35	1,25	3,40	3,50	3,24
Aluminium .	79 55	37 34	1,44	1,73	3,63	3,10	2,54	5,23	5,35	4,40
Magnesium .	77 57	42 42	0,37	1,05	11,8	4,37	1,54	4,42	4,57	1,61

Aus dieser Tabelle ist wieder ersichtlich, daß die Werte von n in einigen Fällen bei Drude kleiner sind als Eins, z. B. bei Magnesium, Kupfer, Silber, Gold, während bei Macků größer als Eins, oder nicht viel unter Eins, Silber. Was die Werte von k betrifft, so stehen sie nach der Formel des Verfassers dem Werte Eins am nächsten.

Von den in unserem Institut mit dem Spektrometer der Firma Fuess ausgeführten Messungen gebe ich hier (Tabelle 3) nur eine an, welche an einem Kristallschliff von PbS (100) der Firma Steeg & Reuter für $\lambda = 5875{,}7$ Å ausgeführt wurde**.

Tabelle 3. Messung von optischen Konstanten von PbS *für* $\lambda = 5876$ Å.

φ	-2ψ	Δ	n		k		
			Drude	Macků	Drude	Macků	Verfasser
45° 0′	72° 18′	10° 1′	3,47	3,55	0,55	0,53	0,52
50 0	67 38	14 14	3,35	3,44	0,60	0,58	0,57
55 0	61 22	18 2	3,39	3,49	0,57	0,55	0,53
60 0	54 22	24 23	3,36	3,47	0,58	0,56	0,54
65 0	46 6	32 59	3,41	3,52	0,57	0,55	0,53
70 0	37 2	50 5	3,36	3,49	0,58	0,56	0,54
75 0	29 10	84 3	3,32	3,45	0,56	0,53	0,51
80 0	35 42	127 2	3,36	3,50	0,57	0,55	0,53

* Ann. d. Phys. **39**, 537, 1890.

** Von Mil. Kokeš.

Durch Interpolation und Messung wurden die Werte

$$\bar{\varphi} = 75^0\,41', \quad 2\,\bar{\psi} = -30^0\,4', \quad n_D = 3{,}33, \quad n_M = 3{,}46,$$
$$k_D = 0{,}56, \quad k_M = 0{,}53, \quad k_A = 0{,}51$$

gefunden.

Auf ähnliche Weise wurden die optischen Konstanten eines ZnS-Kristalls (100) gefunden:

$$\bar{\varphi} = 66^0\,7', \quad 2\,\bar{\psi} = -11^0\,24', \quad n_D = 2{,}01, \quad n_M = 2{,}22,$$
$$k_D = 0{,}15, \quad k_D = 0{,}14, \quad k_A = 0{,}12.$$

Zum Schluß bemerke ich noch, daß aus der allgemeinen Formel für den Brechungsindex eines absorbierenden Körpers im besonderen Falle $\sigma = 0$, $\Delta = 0$ die Formel für den Brechungsindex eines isotropen nicht absorbierenden Körpers in der Form†

$$n^2 = \sin^2\varphi\,[1 + \operatorname{tg}^2\varphi\,\operatorname{tg}^2(\psi - \pi/4)]$$

abgeleitet werden kann. Man benutzt dabei die Identitäten

$$\frac{\cos 2\psi}{1+\sin 2\psi} = \frac{1-\operatorname{tg}\psi}{1+\operatorname{tg}\psi} = \frac{\sin(\alpha-\alpha^*)}{\sin(\alpha+\alpha^*)}, \quad \operatorname{tg}\psi = \frac{\operatorname{tg}\alpha^*}{\operatorname{tg}\alpha}, \quad \alpha = \frac{\pi}{4}.$$

Dieselbe Formel folgt selbstverständlich aus der Fresnelschen

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha^*}{\operatorname{tg}\alpha} = -\frac{\cos(\varphi+\varphi')}{\cos(\varphi-\varphi')},$$

deren Gültigkeit eigentlich die Konstanz des Brechungsindex bestimmt.

In diesem Falle ist es notwendig, den Einfallswinkel φ und das Polarisationsazimut des Analysators ψ zu messen. Für den Fall $\psi = \pi/2$ folgt aus der oberen Formel die Brewstersche Formel

$$n = \operatorname{tg}\varphi.$$

Brünn, Physikalisches Institut der Masaryk-Universität.

† J. Zahradníček, ZS. f. Math. u. Phys. **54**, 354, 1925 (Prag).

Die Relativitätsseparation der Spektrallinien der wasserstoffähnlichen Atome in parallelen und gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern.

Von **D. P. Ray Chaudhuri** in Calcutta.

(Eingegangen am 28. September 1930.)

1. In einer vor kurzer Zeit erschienenen Arbeit hat N. R. Sen* die Wirkung der parallelen und gekreuzten elektrischen und magnetischen Felder auf das wasserstoffähnliche Atom unter Zugrundelegung der Wellengleichungen von Darwin und Dirac betrachtet. Die allgemeinen Formeln, die sich nach der Integration der Wellengleichungen auf ein System von algebraischen Gleichungen reduzieren, sind von Sen gegeben, aber die Rechnung ist erst für das Wasserstoffatom in starken Feldern, die die Vernachlässigung der Relativitätskorrektion erlauben, durchgeführt worden. Die vorliegende Arbeit will diese Rechnung fortsetzen und besonders den Einfluß der kleinen Relativitätsterme bei verhältnismäßig schwachen Feldern in Betracht ziehen. Leider wird die Rechnung in diesem Falle, abgesehen von den ersten beiden Termen, durch das schnelle Anwachsen der Zahl der algebraischen Gleichungen viel zu mühsam. Die Trennung der H_α-Linien in schwachen parallelen Feldern ist hier durchgerechnet worden, aber die richtigen Intensitäten sind nicht gegeben. Wegen der Kompliziertheit der Rechnung sind wir gezwungen, bei gekreuzten Feldern uns auf die Lymanlinien zu beschränken. Bei diesen Linien lassen sich die Intensitäten der aufgespaltenen Linien leicht geben. Unsere Rechnung zeigt, daß bei H_α in parallelen Feldern von der Stärke 10^4 Volt und 10^4 Gauß die relativistische Trennung einiger Linien von der Ordnung 0,008 Å ist, während bei der ersten Lymanlinie in gekreuzten Feldern der Relativitätseffekt sich nur in einer Verschiebung der Linie äußert, die ungefähr fünfzigmal größer ist.

2. *Parallele Felder.* Es sei F die äußere elektrische und H die parallele magnetische Feldstärke, $H_1 = H_2 = 0$, $H_3 = H$, und

$$(E_1, E_2, E_3) = \frac{Ne^2}{r^3}\left(x, y, z + \frac{r^3}{Ne^2}\cdot F\right)$$

* ZS. f. Phys. **56**, 673, 1929.

die Komponenten des gesamten elektrischen Feldes und Ne die Kernladung. Die Gleichungen von Darwin* lauten:

$$\left(D-\frac{2\pi e}{ch}H\right)f+\frac{1}{2}\frac{Ne^2}{mc^2}\cdot\frac{1}{r^3}\left(-iR_1g-R_2g+iR_3f+R_4f\right)=0$$

$$\left(D+\frac{2\pi e}{ch}H\right)g+\frac{1}{2}\frac{Ne^2}{mc^2}\cdot\frac{1}{r^3}\left(-iR_1f+R_2f-iR_3g+R_4g\right)=0$$

wobei

$$D=\Delta-\frac{1}{c^2}\cdot\frac{\partial^2}{\partial t^2}-\left(\frac{2\pi mc}{h}\right)^2+\frac{4\pi i}{c^2h}\left(\frac{Ne^2}{r}-eFz\right)\frac{\partial}{\partial t}$$
$$+\left(\frac{2\pi Ne^2}{ch}\right)\frac{1}{r^3}+\frac{2\pi ieH}{ch}\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

R_1, R_2, $R_3=[r\nabla]$, $R_4=(r\nabla)$ und $f\,(=\psi_3)$ und $g\,(=-\psi_4)$ Wellenfunktionen sind. Die Lösungen dieser Gleichungen sind**

$$f=\sum_{k,u}a_{k,u}\,\psi_{k,u};\qquad g=\sum_{k,u}b_{k,u}\,\psi_{k,u}$$

$$\psi_{k,u}=f_n^k\left(\frac{4\pi^2Nme^2}{h^2(n+1)}\cdot r\right)P_k^u(\cos\Theta)\exp.\left[iu\Phi-i\frac{2\pi}{h}\left(mc^2-\frac{2\pi^2N^2me^4}{h^2(n+1)^2}+\overline{W}\right)t\right].$$

Der Zusatzterm $\overline{W}$ entspricht der Trennung der ursprünglichen Energieniveaus. Diese liefern nach der Integration die algebraischen Gleichungen***

$$-\frac{n-k+1}{2k-1}G\cdot a_{k-1,u}+(\overline{W}-W_1-\beta u-\omega(u+1)-\mu\delta)\,a_{k,u}$$
$$-\frac{(k+u+1)(k-u+1)(n+k+2)}{2k+3}G\cdot a_{k+1,u}-(k+u+1)\beta b_{k,u+1}=0$$
$$-\frac{n-k+1}{2k-1}Gb_{k-1,u}+(\overline{W}-W_1+\beta u-\omega(u-1)-\mu\delta)\,l_{k,u}$$
$$-\frac{(k+u+1)(k-u+1)(n+k+2)}{2k+3}Gb_{k+1,u}-(k-u+1)\beta\cdot a_{k,u-1}=0$$

wobei

$$\mu=\frac{8\pi^4mN^4e^8}{c^2h^4(n+1)^3};\quad\beta=\frac{\mu}{k(2k+1)(k+1)};\quad W_1=\mu\left(\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{n+1}-\frac{1}{k+\frac{1}{2}}\right)$$

$$G=(n+1)\Delta=\frac{3(n+1)h^2F}{8\pi^3mNe};\quad\omega=\frac{eHh}{4\pi mc}$$

ist. Die Gleichungen spalten sich für einen bestimmten Wert von n in zwei abgeschlossene Ketten, deren jede eine Determinantengleichung für

---

* Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928.
** Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 227, 1927; **119**, 313, 1928.
*** ZS. f. Phys. **56**, 673, 1929.

$\overline{W}$ liefert. Denn es sind ebensoviele unbekannte Koeffizienten (a und b) vorhanden wie die Zahl der Gleichungen beträgt. Es lassen sich von vornherein zwei Fälle unterscheiden, nämlich wenn ω und G verhältnismäßig groß sind gegen μ und der umgekehrte Fall. Die Energieniveaus ($\overline{W}$) entsprechend $n = 1$ und $n = 2$ bis zu erster Näherung sind unten tabelliert.

Tabelle 1.

n	$\mu \ll \omega$ und G		$\mu \gg \omega$ und G	
	Energiewerte unter Vernachlässigung der Relativitätskorrektion	Relativitäts-korrektion	Feinstruktur-niveaus	Änderung durch parallele elektrische und magnetische Felder
1	0	$-\frac{11}{24}\mu_1$	$-\frac{\mu_1}{8}$	$\pm 2\omega$ $\pm\frac{2}{3}\omega \pm \frac{4}{3}\cdot\frac{G_1^2}{\mu}$
	$\pm\omega \pm G_1$	$-\frac{11}{24}\mu_1$	$-\frac{5}{8}\mu_1$	$\pm\frac{\omega}{3} \pm \frac{G_1}{V_3}$ $\pm\omega \pm \frac{G_1}{V_3}$
	$\pm 2\omega$	$-\frac{\mu_1}{8}$		
2	$\pm G_2$	$-\frac{23}{60}\mu_2$	$-\frac{\mu_2}{12}$	$\pm\frac{3}{5}\omega + \frac{24}{5}\frac{G_2^2}{\mu_2}$ $\pm\frac{9}{5}\omega + \frac{24}{5}\frac{G_2^2}{\mu_2}$ $\pm 3\omega$
	$\pm\omega$	$-\frac{7}{20}\mu_2$ $-\frac{13}{60}\mu_2$	$-\frac{\mu_2}{4}$	$\pm\frac{2}{5}\omega \pm \frac{G_2}{V_5}$ $\pm\frac{2}{3}\omega \pm \frac{G_2}{3V_5}$ $\pm\frac{6}{5}\omega \pm \frac{G_2}{V_5}$ $\pm 2\omega \pm \frac{G_2}{V_5}$
	$\pm\omega \pm 2G_2$	$-\frac{29}{30}\mu_2$		
	$\pm 2\omega \pm G_2$	$-\frac{11}{30}\mu_2$		
	$\pm 3\omega$	$-\frac{\mu_2}{12}$	$-\frac{3}{4}\mu_2$	$\pm\frac{\omega}{3} \pm \frac{2V_2}{3}G_2$ $\pm\omega \pm \frac{2V_2}{3}G_2$

μ_1 = der Wert von μ bei $n = 1$.

Diese liefern nach der Kombinationsregel von Darwin* zahlreiche Linien, die im allgemeinen nichtverschwindende Intensitäten haben. Einige von diesen werden zweifellos wegen der Schwäche der Intensitäten aus-

* Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 227, 1927.

fallen. Die exakte Rechnung der Intensitäten wird nach dieser Methode sehr mühsam. Es ist hier nur der erste Fall ($\mu \ll \omega, G$) ausgerechnet worden, und die Linien, die eine Intensität von zweiter oder höherer Ordnung von μ haben, sind weggelassen. Die Aufspaltung von H_a ist unten in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2. ($\mu \ll \omega, G$ ... H_a-Linie.)

Parallele Komponenten		Senkrechte Komponenten	
Lage der aufgespalteten Linien unter Vernachlässigung der Relativitätskorrektion	Relativitätskorrektion	Lage der aufgespalteten Linien unter Vernachlässigung der Relativitätskorrektion	Relativitätskorrektion
$\pm 2\Delta$	$+\frac{383}{1080}\mu_1 = 0{,}011$ Å	$\pm\omega$	$+\frac{383}{1080}\mu_1 = 0{,}011$ Å
$\pm 3\Delta$	$+\frac{1117}{3240}\mu_1 = 0{,}011$ Å		$+\frac{79}{648}\mu_1 = 0{,}004$ Å
$\pm 4\Delta$	$+\frac{557}{3240}\mu_1 = 0{,}005$ Å		$+\frac{1277}{3240}\mu_1 = 0{,}012$ Å
$\pm 8\Delta$	$+\frac{557}{3240}\mu_1 = 0{,}005$ Å	$\pm\omega \pm \Delta$	$+\frac{1117}{3240}\mu_1 = 0{,}011$ Å
$\pm\omega \pm 6\Delta$	$+\frac{557}{3240}\mu_1 = 0{,}005$ Å		$+\frac{1309}{3240}\mu_1 = 0{,}013$ Å
		$\pm\omega \pm 5\Delta$	$+\frac{1117}{3240}\mu_1 = 0{,}011$ Å
			$+\frac{1309}{3240}\mu_1 = 0{,}013$ Å
		$\pm\omega \pm 6\Delta$	$+\frac{557}{3240}\mu_1 = 0{,}005$ Å
		$\pm 2\omega \pm 4\Delta$	$+\frac{557}{3240}\mu_1 = 0{,}005$ Å
		$\pm 2\omega \pm 8\Delta$	$+\frac{557}{3240}\mu_1 = 0{,}005$ Å

Die Tabelle zeigt, daß nur die drei ersten Gruppen von senkrecht polarisierten Komponenten alle Feinstruktur besitzen. Das Maximum der Feinstrukturseparation ist 0,008 Å bei den Linien $\pm\omega$, und 0,002 Å bei $\pm\omega \pm \Delta$. Diese können aber mit den gegenwärtigen experimentellen Mitteln nicht beobachtet werden. Jedenfalls wird die Trennung (proportional zu μ), die mit der vierten Potenz von N (Kernzahl) wächst, größer für He^+, Li^{++} usw.

3. *Gekreuzte Felder.* Es seien das elektrische und das magnetische Feld in der x- bzw. z-Richtung gelegen. Das gesamte Potential ist $V = \frac{Ne}{r} - F_x^1 \cdot x$. Die Gleichungen von Darwin bleiben unverändert bis auf den Operator D, dem das Zusatzglied

$$\frac{4\pi i}{c^2 h}\left[\frac{Ne^2}{r} - erF_x \sin\Theta\cos\Phi\right]\frac{\partial}{\partial t}$$

hinzugefügt werden muß.

Die algebraischen Gleichungen lauten nun:

$$-\frac{1}{2}G_x\frac{n-k+1}{2k-1}a_{k-1,u-1} + \frac{1}{2}G_x\frac{(k-u+1)(k-u+2)(n+k+2)}{2k+3}a_{k+1,u-1}$$
$$+ (\overline{W} - W_1 - \beta u - \omega(u+1) - \mu\delta)\,a_{k,u}$$
$$-\frac{1}{2}G_x\frac{(k+u+1)(k+u+2)(n+k+2)}{2k+3}a_{k+1,u+1}$$
$$+\frac{1}{2}G_x\frac{n-k+1}{2k-1}a_{k-1,u+1} - (k+u+1)\beta\,b_{k,u+1} = 0$$

$$-\frac{1}{2}G_x\frac{n-k+1}{2k-1}b_{k-1,u-1} + \frac{1}{2}G_x\frac{(k-u+1)(k-u+2)(n+k+2)}{2k+3}b_{k+1,u-1}$$
$$+ (\overline{W} - W_1 + \beta u - \omega(u-1) - \mu\delta)\,b_{k,u}$$
$$-\frac{1}{2}G_x\frac{(k+u+1)(k+u+2)(n+k+2)}{2k+3}b_{k+1,u+1}$$
$$+\frac{1}{2}G_x\frac{n-k+1}{2k-1}b_{k-1,u+1} - (k-u+1)\beta\,a_{k,u-1} = 0.$$

G_x entspricht der Komponente F_x. Diese Gleichungen für ein bestimmtes n und alle erlaubten Werte von k und u ordnen sich in zwei Gruppen ein, die zwei Determinantengleichungen für die gesuchten Energieniveaus liefern. Die Rechnung für ein allgemeines n ist viel zu mühsam. Hier ist der Fall $n = 0{,}1$, der die erste Linie der Lymanserie gibt, berechnet worden. Die aufgespalteten Linien mit entsprechenden angenäherten Intensitäten sind in der Tabelle 3 gegeben. Wir haben uns auf den Fall beschränkt, daß G klein gegen ω, und μ (ungefähr 0,2 Å) klein gegen G und ω ist. Es sind nur Intensitäten der Linien, die einer Gruppe angehören, hier verglichen worden.

Tabelle 3.

Parallele Komponenten	Intensitäten	Senkrechte Komponenten	Intensitäten
Gruppe 1.			
$\frac{41}{24}\mu$	1	$-\omega-\frac{G^2}{2\omega}+\frac{59}{24}\mu$	$\frac{1}{30}$
$-\omega+\frac{G^2}{2\omega}+\frac{59}{24}\mu$	1	$-\omega+\frac{G^2}{2\omega}+\frac{59}{24}\mu$	$\frac{1}{30}$
$-3\omega-\frac{G^2}{2\omega}+\frac{11}{6}\mu$	1		
Gruppe 2.			
$\frac{41}{24}\mu$	1	$\omega+\frac{G^2}{2\omega}+\frac{59}{24}\mu$	$\frac{1}{30}$
$+\omega-\frac{G^2}{2\omega}+\frac{59}{24}\mu$	1	$\omega-\frac{G^2}{2\omega}+\frac{59}{24}\mu$	$\frac{1}{30}$
$+3\omega+\frac{G^2}{2\omega}+\frac{11}{6}\mu$	1		

Herrn Dr. Sen möchte ich für die Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Calcutta, University College of Science, 11. September 1930.

Über eine Verallgemeinerung des Einsteinschen Raumtyps.

Von **Valentin Bargmann** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. September 1930.)

Es wird ein Raumtypus behandelt, der „Richtungsraum", in dem die Richtungsübertragung, nicht aber die Längenübertragung vom Wege unabhängig ist. Die notwendigen und hinreichenden Bedingungen für das Vorliegen eines Richtungsraumes werden angegeben. Der Richtungsraum wird mit Hilfe eines n-Beinfeldes dargestellt. Ein spezieller metrischer Zusammenhang wird untersucht.

Die allgemeinste lineare Vektorübertragung gestattet nur einen *Nahvergleich* von Vektorbeträgen und Vektorrichtungen. Sie läßt daher verschiedene Spezialisierungen zu, je nachdem auch ein *Fernvergleich* von Beträgen oder von Richtungen möglich ist.

Wir unterscheiden:

I. Den allgemeinen Fall: Fernvergleich weder von Beträgen noch von Richtungen.

II. Spezialfälle:

a) Fernvergleich von Beträgen, aber nicht von Richtungen. [Mit gewissen Zusatzbedingungen* führt a) auf den Riemannschen Raum.]

b) Fernvergleich von Richtungen, aber nicht von Beträgen.

Eine Spezialisierung entweder von a) oder von b) ergibt den von Einstein** behandelten und seiner einheitlichen Feldtheorie zugrunde gelegten Fall c) ***:

c) Fernvergleich von Richtungen und Beträgen.

Im folgenden werden wir den Raumtypus b) untersuchen, ohne auf etwaige Anwendungsmöglichkeiten in der Physik einzugehen. Nach Reichenbach nennen wir ihn „*Richtungsraum*".

§ 1. In einer n-dimensionalen Mannigfaltigkeit sei durch

$$\delta A^\lambda = dA^\lambda + \Gamma^\lambda_{\mu\nu} A^\mu dx^\nu \quad \text{bzw.} \quad \nabla_\nu A^\lambda = \frac{\partial A^\lambda}{\partial x^\nu} + \Gamma^\lambda_{\mu\nu} A^\mu \qquad (1)$$

eine kontravariante Vektorübertragung definiert. Wir verlangen von ihr, daß bei Parallelverschiebung ($\delta A^\lambda = 0$) die Richtungsübertragung, nicht

---

* Vgl. J. A. Schouten, Der Ricci-Kalkül, S. 75. Berlin, Springer, 1924.

** I. Berliner Ber. 1928, Nr. 17; II. Math. Ann. **102**, 685, 1930.

*** Vgl. hierzu H. Reichenbach, ZS. f. Phys. **53**, 683, 1929.

aber die Längenübertragung vom Wege unabhängig ist. Dabei ist noch nicht an eine Metrik gedacht. Es soll nur gesagt sein, daß zwar ein Fernvergleich der Quotienten A^λ/A^μ möglich ist, im allgemeinen aber nicht ein Vergleich der Komponenten A^λ selbst. Über die kovariante Übertragung setzen wir zunächst noch nichts voraus.

Zur Abkürzung führen wir die Größen

$$B_\lambda = \frac{A^\lambda}{A^i} \tag{2}$$

ein. Hierbei ist i eine aus der Reihe $1, \ldots, n$ willkürlich herausgegriffene Zahl, die wir weiterhin festhalten. Wird A^λ längs einer geschlossenen Kurve $\mathfrak{C}$ parallel verschoben, so gehen die B^λ in sich über, während die Komponenten A^λ sich mit einem gemeinsamen Faktor multiplizieren. Dieser Faktor hängt nur von der Wahl der Kurve $\mathfrak{C}$ ab und ist für alle Vektoren gleich. Sind nämlich $\overset{\lambda}{v}_1, \ldots, \overset{\lambda}{v}_n$ n linear unabhängige Vektoren in P, so läßt sich jeder Vektor A^λ in P in eindeutiger Weise aus ihnen zusammensetzen:

$$A^\lambda = \sum_i \alpha^i \overset{\lambda}{v}_i. \tag{3}$$

Parallelverschiebung längs $\mathfrak{C}$ führe $\overset{\lambda}{v}_1$ in $q_1 \overset{\lambda}{v}_1, \ldots, \overset{\lambda}{v}_n$ in $q_n \overset{\lambda}{v}_n$ über. Wegen der Linearität der Gleichungen (1) geht dann A^λ in $A^{*\lambda} = \sum_i \alpha^i q_i \overset{\lambda}{v}_i$ über. Andererseits ist $A^{*\lambda} = p \cdot A^\lambda = p \cdot \sum \alpha^i \overset{\lambda}{v}_i$. Aus der linearen Unabhängigkeit der $\overset{\lambda}{v}_i$ folgt aber $q_i = p$. Für alle Vektoren A^λ gilt daher

$$A^{*\lambda} = p \cdot A^\lambda \tag{4}$$

mit dem gleichen Wert von p.

Durch den Punkt P_{00} legen wir eine Fläche $x^i = x^i(s, t)$, die zweimal stetig differenzierbar sein möge, und verschieben den Vektor A^λ längs des geschlossenen Weges $P_{00} \to P_{10} \to P_{11} \to P_{01} \to P_{00}$, der aus Parameterlinien gebildet ist. Gemäß Gleichung (4) ist dann $A^{*\varkappa} = p \cdot A^\varkappa$ oder, indem wir $p = 1 + q$ setzen, $A^{*\varkappa} = (1 + q) A^\varkappa$. Läßt man s_0 und t_0 (vgl. Fig. 1) gegen Null konvergieren, so wird

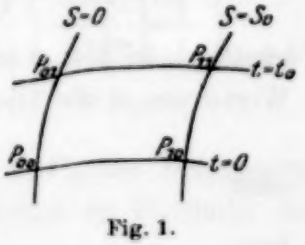


Fig. 1.

$$A^\varkappa \cdot \lim_{\substack{s_0 \to 0 \\ t_0 \to 0}} \left(\frac{q}{s_0 \cdot t_0}\right) = -R^\varkappa_{\lambda\mu\nu} A^\lambda \frac{\partial x^\mu}{\partial s} \frac{\partial x^\nu}{\partial t} = A^\varkappa \cdot q_0 = \delta^\varkappa_\lambda A^\lambda \cdot q_0, \tag{5}$$

wobei

$$R^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} = -\frac{\partial \Gamma^{\varkappa}_{\lambda\mu}}{\partial x^{\nu}} + \frac{\partial \Gamma^{\varkappa}_{\lambda\nu}}{\partial x^{\mu}} + \Gamma^{\varkappa}_{\sigma\mu}\Gamma^{\sigma}_{\lambda\nu} - \Gamma^{\varkappa}_{\sigma\nu}\Gamma^{\sigma}_{\lambda\mu}$$

und

$$\delta^{\varkappa}_{\lambda} = \begin{cases} 1 \text{ für } \varkappa = \lambda \\ 0 \text{ für } \varkappa \neq \lambda \end{cases}.$$

Da p von A^{λ} unabhängig ist, gilt dasselbe auch für $q = p - 1$, $\frac{q}{s_0 \cdot t_0}$ und $q_0 = \lim\left(\frac{q}{s_0 t_0}\right)$. Daher findet man

$$R^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} = \frac{1}{n}\,\delta^{\varkappa}_{\lambda}\,R^{\varrho}_{\varrho\mu\nu}.$$

Setzt man $\frac{1}{n} R^{\varrho}_{\varrho\mu\nu} = -D_{\mu\nu}$, so wird

$$R^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} = -\delta^{\varkappa}_{\lambda} D_{\mu\nu}, \tag{6}$$

$$D_{\mu\nu} + D_{\nu\mu} = 0 \tag{6a}$$

und

$$q_0 = D_{\mu\nu}\frac{\partial x^{\mu}}{\partial s}\frac{\partial x^{\nu}}{\partial t}. \tag{7}$$

Wird durch (1) ein Richtungsraum definiert, so sind die Größen B^{λ} in x, die aus gewissen Größen B^{λ}_0 in x_0 bei Parallelverschiebung längs einer Kurve $\mathfrak{C}$ hervorgehen, von der Wahl der Kurve unabhängig; sie sind Funktionen von x. Nach (1) müssen für sie die folgenden Differentialgleichungen gelten:

$$\frac{\partial B^{\lambda}}{\partial x^{\nu}} = \frac{\partial}{\partial x^{\nu}}\left(\frac{A^{\lambda}}{A^{i}}\right) = \frac{A^{i}\dfrac{\partial A^{\lambda}}{\partial x^{\nu}} - A^{\lambda}\dfrac{\partial A^{i}}{\partial x^{\nu}}}{(A^{i})^{2}} = \frac{A^{\lambda}\,\Gamma^{\mu}_{\mu\nu}A^{\mu} - A^{i}\,\Gamma^{\lambda}_{\mu\nu}A^{\mu}}{(A^{i})^{2}}$$

oder

$$\frac{\partial B^{\lambda}}{\partial x^{\nu}} = \Gamma^{i}_{\mu\nu}B^{\lambda}B^{\mu} - \Gamma^{\lambda}_{\mu\nu}B^{\mu} = F_{\lambda,\nu}(B^{1}, \ldots, B^{n}; x^{1}, \ldots, x^{n}). \tag{8}$$

Diese Gleichungen sind integrierbar, wenn die Ausdrücke

$$[F_{\lambda\nu}, F_{\lambda\sigma}] = \left(\frac{\partial F_{\lambda,\nu}}{\partial x^{\sigma}} - \frac{\partial F_{\lambda,\sigma}}{\partial x^{\nu}}\right) + \left(\frac{\partial F_{\lambda,\nu}}{\partial B^{\varrho}}F_{\varrho,\sigma} - \frac{\partial F_{\lambda,\sigma}}{\partial B^{\varrho}}F_{\varrho,\nu}\right) \tag{9}$$

identisch in den x und B verschwinden*. Das ist der Fall, wenn für alle Werte von i die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} B^{\lambda}R^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} - B^{\varkappa}B^{\lambda}R^{i}_{\lambda\mu\nu} &= 0 \\ A^{\lambda}A^{i}R^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} - A^{\varkappa}A^{\lambda}R^{i}_{\lambda\mu\nu} &= 0 \\ A^{\lambda}A^{\varrho}\{\delta^{i}_{\varrho}R^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} - \delta^{\varkappa}_{\varrho}R^{i}_{\lambda\mu\nu}\} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

oder

bzw.

* Vgl. H. Weyl, Mathematische Analyse des Raumproblems, S. 67. Berlin, Springer, 1923.

erfüllt sind. Es muß daher der symmetrische Teil des Klammerausdrucks in der letzten Gleichung (10) verschwinden. Also wird

$$\delta^i_\varrho R^\varkappa_{\lambda\mu\nu} + \delta^i_\lambda R^\varkappa_{\varrho\mu\nu} - \delta^\varkappa_\varrho R^i_{\lambda\mu\nu} - \delta^\varkappa_\lambda R^i_{\varrho\mu\nu} = 0.$$

Verjüngung nach i und ϱ ergibt

$$n R^\varkappa_{\lambda\mu\nu} + R^\varkappa_{\lambda\mu\nu} - R^\varkappa_{\lambda\mu\nu} - \delta^\varkappa_\lambda R^\varrho_{\varrho\mu\nu} = 0,$$

$$R^\varkappa_{\lambda\mu\nu} = \frac{1}{n} \delta^\varkappa_\lambda R^\varrho_{\varrho\mu\nu}.$$

Wir werden also wieder auf die Gleichungen (6) geführt, *die sich somit als notwendige und hinreichende Bedingungen für das Vorliegen eines Richtungsraumes erweisen.*

Bei der Behandlung von (8) verfuhren wir mit B^i wie mit einer Variablen, obwohl nach Definition $B^i \equiv \frac{A^i}{A^i} \equiv 1$ ist. Das führt aber zu keinem Widerspruch. Aus (8) folgt nämlich

$$\frac{\partial B^i}{\partial x^\nu} = (B^i - 1)\, \Gamma^i_{\mu\nu} B^u.$$

Ist in irgendeinem Punkt $B^i = 1$, so wird $\frac{\partial B^i}{\partial x^\nu} = 0$, und es ist daher überall $B^i = 1$, sobald die Integrabilitätsbedingungen erfüllt sind.

§ 2. Es sei wieder eine Fläche $F: x^i(s, t)$ gegeben. x^i seien zweimal stetig nach s und t differenzierbar. In der s — t-Ebene E, für die wir unsere weiteren Betrachtungen durchführen, deuten wir s und t als rechtwinklige Koordinaten. Jede für die s — t-Ebene definierte Kurve ist mittels der Gleichungen $x^i = x^i(s, t)$ auch für den n-dimensionalen Raum gegeben.

In E betrachten wir nun ein Treppenpolygon $\mathfrak{P}$ ohne Überschneidungen. Längs $\mathfrak{P}$ soll ein Vektor in positivem Umlaufssinn parallel verschoben und der zugehörige Faktor p bestimmt werden [vgl. (4)].

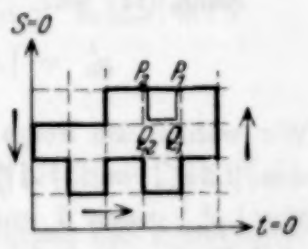


Fig. 2.

Deformiert man $\mathfrak{P}$ so, daß statt der Strecke P_1P_2 der Polygonzug $P_1Q_1Q_2P_2$ durchlaufen wird (vgl. Fig. 2), so erscheint in P_2 nicht der Vektor A^λ, sondern $(1 + \varrho_1) A^\lambda$, wobei nach (7)

$$\varrho_1 = |\Delta s_1| \cdot |\Delta t_1| \cdot \left\{ - D_{\mu\nu} \frac{\partial x^u}{\partial s} \frac{\partial x^\nu}{\partial t} + \varepsilon_1 \right\}. \qquad (11)$$

$|\varepsilon|$ wird kleiner als η, sobald $|\Delta s|$ und $|\Delta t|$ unterhalb einer gewissen Zahl $\delta(\eta)$ liegen. Weiter ist $\left|D_{\mu\nu}\frac{\partial x^\mu}{\partial s}\frac{\partial x^\nu}{\partial t}\right| < L$ für das von $\mathfrak{P}$ begrenzte Gebiet, so daß auch ϱ_1 selbst mit $|\Delta s|$ und $|\Delta t|$ gegen 0 konvergiert. Wir setzen voraus, daß die $\Gamma^\lambda_{\mu\nu}$ zweimal stetig differenzierbar sind. Wegen der Linearität der Gleichungen (1) geht bei der Deformation auch p über in

$$p_1 = (1 + \varrho_1)\, p. \tag{12}$$

Das neuentstandene Polygon nennen wir $\mathfrak{P}_1$. Ändert man nun $\mathfrak{P}_1$ ab, so daß die Q im Innern von $\mathfrak{P}_1$ liegen, so wird $p_2 = (1 + \varrho_2)\, p_1$, wobei ϱ_2 wieder ein Ausdruck von der Gestalt (11) ist. Ebenso erhält man $p_3 = (1 + \varrho_3)\, p_2$ usw. Die zugehörige Reihe von Polygonen $\mathfrak{P}_0, \mathfrak{P}_1, \ldots, \mathfrak{P}_n$ ($\mathfrak{P}_0 = \mathfrak{P}$) soll so gewählt sein, daß das Endglied $\mathfrak{P}_n$ ausartet, nämlich ein Punkt wird. Dann ist $p_n = 1$. Eine Reihe $(\mathfrak{P}_\nu)$ nennen wir $\mathfrak{R}$ und betrachten nun eine Folge solcher Reihen $(\mathfrak{R}^1, \mathfrak{R}^2, \ldots, \mathfrak{R}^i, \ldots)$. Die i-te Reihe bestehe aus n_i Polygonen. Für $\mathfrak{R}^i$ wird

$$\log\left(\frac{p^i_{n_i}}{p_0}\right) = \log\left(\frac{1}{p}\right) = -\log p = \sum_{\mu=1}^{n_i} \log\left(\frac{p^i_\mu}{p^i_{\mu-1}}\right).$$

Aus (12) folgt

$$\log\left(\frac{p^i_\mu}{p^i_{\mu-1}}\right) = \log(1 + \varrho^i_\mu).$$

Ist $|\varrho^i_\mu| < 1$, so wird

$$\log\left(\frac{p^i_\mu}{p^i_{\mu-1}}\right) = \varrho^i_\mu - (\varrho^i_\mu)^2\left(\frac{1}{2} - \frac{\varrho^i_\mu}{3} + \cdots\right) = \varrho^i_\mu - (\varrho^i_\mu)^2 f(\varrho^i_\mu).$$

Nach (11) ist

$$\varrho^i_\mu = |\Delta s^i_\mu| \cdot |\Delta t^i_\mu| \cdot \left\{-D_{\mu\nu}\frac{\partial x^\mu}{\partial s}\frac{\partial x^\nu}{\partial t} + \varepsilon^i_\mu\right\}.$$

Wir wählen die Folge $(\mathfrak{R}^i)$ so, daß mit wachsendem i die Maximalwerte von $|\Delta s^i_\mu|$ und $|\Delta t^i_\mu|$ gegen 0 konvergieren. Gleichzeitig wird auch $\mathrm{Max}\,|\varrho^i_\mu|$ gegen 0 und $\mathrm{Max}\,|f(\varrho^i_\mu)|$ gegen $\frac{1}{2}$ konvergieren. Insbesondere wird für $i > i_0$ $|\varrho^i_\mu| < \varrho_0 < 1$ und $|f(\varrho^i_\mu)| < g_0$ sein. Folglich ist

$$\log\left(\frac{1}{p}\right) = \lim_{i\to\infty}\sum_1^{n_i} \log\left(\frac{p^i_\mu}{p^i_{\mu-1}}\right) = \lim_{i\to\infty}\sum_1^{n_i} \varrho^i_\mu - \lim_{i\to\infty}\sum_1^{n_i} (\varrho^i_\mu)^2 f(\varrho^i_\mu).$$

Nach (11) ist

$$\lim_{i\to\infty}\sum_1^{n_i} \varrho^i_\mu = -\iint D_{\mu\nu}\frac{\partial x^\mu}{\partial s}\frac{\partial x^\nu}{\partial t}\, ds\, dt,$$

wobei das Integral über das von $\mathfrak{P}$ begrenzte Gebiet zu erstrecken ist, und

$$\lim_{i \to \infty} \sum (\varrho_\mu^i)^2 f(\varrho_\mu^i) = 0.$$

Denn für $i > i_0$ ist

$$|\sum (\varrho_\mu^i)^2 f(\varrho_\mu^i)| < g_0 \sum (\varrho_\mu^i)^2.$$

Man erhält also

$$\log p = \int\int D_{\mu\nu} \frac{\partial x^\mu}{\partial s} \frac{\partial x^\nu}{\partial t} \, ds \, dt. \tag{18}$$

Wir wollen jetzt die Gleichung (18) für eine überschneidungsfreie zweimal stetig differenzierbare Kurve $\mathfrak{C}$ in E beweisen, die in positivem Sinne durchlaufen wird. Der Kurve $\mathfrak{C}$ sei eine Folge von Treppenpolygonen $\mathfrak{P}^1, \mathfrak{P}^2, \ldots, \mathfrak{P}^r, \ldots$ einbeschrieben, derart, daß mit wachsendem r die maximalen Seitenlängen $|\Delta s_\mu^r|$ und $|\Delta t_\mu^r|$ gegen 0 konvergieren. Ändert man den Weg $P_1 P_2$ ab in $P_1 Q P_2$ (Fig. 3), so geht $p(\mathfrak{C})$ über in $p_1 = (1 + \eta_1)\, p$, wobei $\eta_1 = A_1 (\Delta s_1)^2 + B_1 \Delta s_1 \cdot \Delta t_1 + C_1 (\Delta t_1)^2$. Die absoluten Beträge von A, B und C liegen unterhalb einer festen Zahl M. Wir erhalten ähnlich wie früher

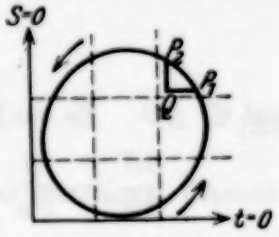


Fig. 3.

$$\log \frac{p(\mathfrak{P}^r)}{p(\mathfrak{C})} = \sum_1^{m_r} \log \frac{p_\mu^r}{p_{\mu-1}^r},$$

wobei $2 m_r$ die Seitenzahl des r-ten Polygons ist. Für $r > r_0'$ sei $|\eta_\mu^r| < \varrho_0 < 1$ und $|f(\eta_\mu^r)| < g_0$. Dann ist

$$\left|\log \frac{p(\mathfrak{P}^r)}{p(\mathfrak{C})}\right| = \left|\sum_1^{m_r} \eta_\mu^r - \sum_1^{m_r} (\eta_\mu^r)^2 f(\eta_\mu^r)\right| < \sum |\eta_\mu^r| + g_0 \sum |\eta_\mu^r|^2,$$

$$\left|\log \frac{p(\mathfrak{P}^r)}{p(\mathfrak{C})}\right| < (1 + g_0) \sum |\eta_\mu^r|$$

$$< (1 + g_0) \cdot M \{\sum |\Delta s_\mu^r|^2 + \sum |\Delta s_\mu^r| \, |\Delta t_\mu^r| + \sum |\Delta t_\mu^r|^2\}$$

Da $\mathfrak{C}$ stetig differenzierbar und daher auch rektifizierbar ist, konvergiert jede der drei Summen $\sum |\Delta s|^2$ usw. gegen 0, wenn $\mathrm{Max}\,|\Delta s_\mu^r|$ und $\mathrm{Max}\,|\Delta t_\mu^r|$ gegen 0 konvergieren. Daher wird

$$\lim_{r \to \infty} \left(\log \frac{p(\mathfrak{P}^r)}{p(\mathfrak{C})}\right) = 0,$$

also

$$\lim_{r \to \infty} p(\mathfrak{P}^r) = p(\mathfrak{C}).$$

Da auch das Doppelintegral über die Fläche $\mathfrak{P}^r$ gegen das Doppelintegral über die von $\mathfrak{C}$ begrenzte Fläche konvergiert, gilt die Formel (13) *für jede einfach geschlossene zweimal stetig differenzierbare Kurve in E.*

$\mathfrak{C}'$ sei die geschlossene Kurve auf F im n-dimensionalen Raume, die der Kurve $\mathfrak{C}$ in E mittels der Gleichungen $x^i = x^i(s,t)$ zugeordnet ist. Legt man durch $\mathfrak{C}'$ eine andere zweimal stetig differenzierbare Fläche F^r, so ergibt sich für $\log p$ wieder die Gleichung (13). Da aber p nur durch die Kurve $\mathfrak{C}'$ bestimmt ist, muß das Integral von der Wahl der Fläche unabhängig sein. Wir betrachten eine Schar von Flächen durch $\mathfrak{C}' : x^i = x^i(s,t;a)$. Die Parameter sollen so gewählt sein, daß der Kurve $\mathfrak{C}'$ stets dieselben Werte s und t zugeordnet sind, also

$$\frac{\partial x^r}{\partial a} = 0 \tag{14}$$

auf $\mathfrak{C}'$ gilt. Es muß dann

$$\frac{\partial J}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a}\int\int D_{\mu\nu}[x(s,t;a)]\frac{\partial x^\mu}{\partial s}(s,t;a)\frac{\partial x^\nu}{\partial t}(s,t;a)\,ds\,dt$$

identisch verschwinden.

$$\frac{\partial J}{\partial a} = \int\int \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial x^\varrho}\frac{\partial x^\varrho}{\partial a}\frac{\partial x^\mu}{\partial s}\frac{\partial x^\nu}{\partial t}\,ds\,dt + \int\int D_{\mu\nu}\left\{\frac{\partial^2 x^\mu}{\partial a\,\partial s}\frac{\partial x^\nu}{\partial t} + \frac{\partial x^\mu}{\partial s}\frac{\partial^2 x^\nu}{\partial a\,\partial t}\right\}ds\,dt = A + B. \tag{15}$$

Setzt man

$$P_{1\mu} = D_{\mu\nu}\frac{\partial x^\nu}{\partial t},\quad Q_1^\mu = \frac{\partial x^\mu}{\partial a};\qquad P_{2\nu} = D_{\mu\nu}\frac{\partial x^\mu}{\partial s},\quad Q_2^\nu = \frac{\partial x^\nu}{\partial a},$$

so wird das zweite Integral in (15)

$$B = \int\int\left\{P_{1\mu}\frac{\partial Q_1^\mu}{\partial s} + P_{2\nu}\frac{\partial Q_2^\nu}{\partial t}\right\}ds\,dt$$

oder

$$B = -\int\int\left\{Q_1^\mu\frac{\partial P_{1\mu}}{\partial s} + Q_2^\nu\frac{\partial P_{2\nu}}{\partial t}\right\}ds\,dt + \oint_{\mathfrak{C}'}(P_{1\mu}Q_1^\mu\,dt - P_{2\nu}Q_2^\nu\,ds). \tag{16}$$

Nach (14) verschwinden Q_1^μ und Q_2^ν überall auf $\mathfrak{C}'$, so daß das Kurvenintegral in (16) fortfällt. Unter Benutzung der Relation $D_{\mu\nu} + D_{\nu\mu} = 0$ und nach Änderung der Summationsbuchstaben erhält man

$$\frac{\partial J}{\partial a} = A + B = \int\int D_{\lambda\mu\nu}\frac{\partial x^\lambda}{\partial s}\frac{\partial x^\mu}{\partial t}\frac{\partial x^\nu}{\partial a}\,ds\,dt \equiv 0, \tag{17}$$

wobei

$$D_{\lambda\mu\nu} = \frac{\partial D_{\lambda\mu}}{\partial x^\nu} + \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda} + \frac{\partial D_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu}$$

gesetzt ist. Da die Gleichung (17) für jede zweimal stetig differenzierbare Fläche gilt und die Werte $\partial x^\nu/\partial a$ mit Ausnahme von (14) keiner weiteren Beschränkung unterliegen, muß $D_{\lambda\mu\nu}$ identisch verschwinden*. Das bedeutet: Es gibt ein kovariantes Vektorfeld ζ_λ, so daß

$$D_{\mu\nu} = \frac{\partial \zeta_\nu}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \zeta_\mu}{\partial x^\nu}\text{**}. \tag{18}$$

Nach dem Stokesschen Satz wird dann

$$\log p = \oint_{\mathfrak{C}'} \zeta_\nu \, dx^\nu \tag{19}$$

für die betrachteten Kurven. Man kann (19) auch für allgemeinere Kurven beweisen (vgl. § 4).

Führt man noch (18) in (6) ein, so wird

$$R^\varkappa_{\lambda\mu\nu} = \delta^\varkappa_\lambda \left(\frac{\partial \zeta_\mu}{\partial x^\nu} - \frac{\partial \zeta_\nu}{\partial x^\mu} \right). \tag{20}$$

Auch diese, mit (6) äquivalente Formel bedeutet also eine invariante Charakterisierung des Richtungsraumes.

§ 3. Um einen speziellen Richtungsraum zu konstruieren, gehen wir im Anschluß an Einstein (a.a.O.) folgendermaßen vor: In jedem Punkte einer n-dimensionalen Mannigfaltigkeit sei ein n-Bein gegeben, d. h. n linear unabhängige kontravariante Vektoren $\overset{1}{h}{}^\lambda, \ldots, \overset{n}{h}{}^\lambda$. (Von einem Orthogonalsystem kann hier keine Rede sein, weil eine Metrik noch nicht definiert ist.) Jeder Vektor A^λ läßt sich linear aus den $\overset{i}{h}{}^\lambda$ zusammensetzen. Es sei $A^\lambda = A^i \overset{i}{h}{}^\lambda$. Dann lauten die Transformationsgleichungen:

$$A^\lambda = A^i \overset{i}{h}{}^\lambda; \quad A^i = \overset{i}{h}_\lambda A^\lambda. \tag{21}$$

Die kovarianten Vektoren $\overset{i}{h}_\lambda$ sind die normierten Unterdeterminanten der $\overset{i}{h}{}^\lambda$.

Bei der parallelen Vektorübertragung sollen nun die Quotienten A^i/A^l ungeändert bleiben. Um für A^λ die lineare Differentialgleichung

$$dA^\lambda = -\Gamma^\lambda_{\mu\nu} A^\mu \, dx^\nu \tag{22}$$

---

* Das Verschwinden von $D_{\lambda\mu\nu}$ erkennt man am schnellsten aus der Identität $\frac{\partial V_{\lambda\mu}}{\partial x^\nu} + \frac{\partial V_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda} + \frac{\partial V_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu} = 0$, mit $V_{\lambda\mu} = -R^\varrho_{\varrho\lambda\mu}$, die für jede Vektorübertragung gilt; denn in unserem Fall ist $D_{\lambda\mu} = \frac{1}{n} V_{\lambda\mu}$.

** Die obigen Betrachtungen sind nur sinnvoll für $n > 2$. Die Gleichung (18) gilt aber auch für den Fall $n = 2$. Sie ist dann trivial, weil nur die eine Komponente $D_{12} = -D_{21}$ nicht verschwindet, die sich immer in der Form (18) darstellen läßt.

zu erhalten, müssen wir wegen (21) auch für die A^i ein entsprechendes Gesetz annehmen, etwa

$$dA^i = C^i_{rs} A^r dx^s.$$

Mit $d\left(\frac{A^i}{A^l}\right) = 0$ oder $A^l dA^i - A^i dA^l = 0$ erhält man

$$A^l C^i_{rs} A^r dx^s - A^i C^l_{rs} A^r dx^s = 0.$$

Ähnlich wie bei (10) folgt hieraus

$$C^i_{rs} = \delta^i_r \psi_s$$

und

$$dA^i = A^i \psi_s dx^s. \tag{23}$$

Nach (21) ist $dA^\lambda = d\overset{i}{h}{}^\lambda A^i + \overset{i}{h}{}^\lambda dA^i$, also

$$dA^\lambda = \left\{\frac{\partial \overset{i}{h}{}^\lambda}{\partial x^\nu} \overset{i}{h}_\mu + \overset{i}{h}{}^\lambda \overset{i}{h}_\mu \psi_\nu\right\} A^\mu dx^\nu = \left\{\frac{\partial \overset{i}{h}{}^\lambda}{\partial x^\nu} \overset{i}{h}_\mu + \delta^\lambda_\mu \psi_\nu\right\} A^\mu dx^\nu.$$

Durch Vergleich mit (22) findet man

$$\left.\begin{aligned} \Gamma^\lambda_{\mu\nu} &= -\overset{i}{h}_\mu \frac{\partial \overset{i}{h}{}^\lambda}{\partial x^\nu} - \delta^\lambda_\mu \psi_\nu \\ \text{oder} \qquad \Gamma^\lambda_{\mu\nu} &= \overset{i}{h}{}^\lambda \frac{\partial \overset{i}{h}_\mu}{\partial x^\nu} - \delta^\lambda_\mu \psi_\nu. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Aus (24) und (1) folgt die wichtige Beziehung

$$\nabla_\mu \overset{i}{h}{}^\lambda = -\overset{i}{h}{}^\lambda \psi_\mu. \tag{25}$$

Man überzeugt sich leicht, daß die so gewonnenen $\Gamma^\lambda_{\mu\nu}$ den Gleichungen (20) genügen, wenn man $\psi_\nu = \zeta_\nu$ setzt.

Damit ist auch folgendes gezeigt: Zu jedem Krümmungstensor von der Gestalt (20) lassen sich unendlich viele zugehörige Γ-Felder konstruieren. Denn die Größen $\overset{i}{h}{}^\lambda$ sind willkürlich wählbar, und auch die ψ_ν sind nicht eindeutig bestimmt, weil nur

$$\frac{\partial \psi_\nu}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \psi_\mu}{\partial x^\nu} = \frac{\partial \zeta_\nu}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \zeta_\mu}{\partial x^\nu}$$

zu sein braucht.

Unterwirft man die $\overset{i}{h}_\mu$ einer beliebigen linearen Transformation mit konstanten Koeffizienten und nichtverschwindender Determinante $\left(\overset{i}{h}{}^*_\mu = d^i_m \overset{m}{h}_\mu\right)$, ohne die ψ_ν zu ändern, so bleiben die Ausdrücke $\Gamma^\lambda_{\mu\nu}$ erhalten [vgl. (24)].

Der soeben untersuchte Raumtypus stellt nicht nur einen Spezialfall des Richtungsraumes dar, sondern schon den *allgemeinsten* Fall. Jede

lineare Vektorübertragung mit Fernvergleich der Richtungen läßt sich nämlich in der Form (24) darstellen. Löst man (24) nach $\frac{\partial \overset{i}{h}_\mu}{\partial x^\nu}$ auf, so wird

$$\frac{\partial \overset{i}{h}_\mu}{\partial x^\nu} = \overset{i}{h}_\lambda \{\Gamma^\lambda_{\mu\nu} + \delta^\lambda_\mu \psi_\nu\}. \tag{26}$$

Die Integrabilitätsbedingungen dieser Gleichungen sind nach (9):

$$\overset{i}{h}_\lambda \left\{ R^\lambda_{\varkappa\mu\nu} + \delta^\lambda_\varkappa \left(\frac{\partial \psi_\nu}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \psi_\mu}{\partial x^\nu} \right) \right\} = 0. \tag{27}$$

Definieren nun die Größen $\Gamma^\lambda_{\mu\nu}$ einen Richtungsraum, so erfüllen sie notwendig die Gleichungen (20), also auch die Gleichungen (27) für $\psi_\nu = \zeta_\nu$. Es gibt infolgedessen zu jedem System von Anfangswerten $\overset{i}{h}_\lambda(x_0) = \overset{i}{H}_\lambda$ eine und nur eine Lösung der Gleichungen (26). Alle Lösungen, die für x_0 definiert sind, lassen sich aus einer einzigen durch lineare Transformation gewinnen, wenn deren Determinante $h = |\overset{i}{h}_\lambda|$ für x_0 nicht verschwindet. Ist nämlich $\overset{i}{h}_\lambda$ eine Lösung von (26), so genügen auch $\overset{i}{h}^*_\lambda(x) = d^i_m \overset{m}{h}_\mu(x)$ mit konstanten d^i_m den Gleichungen (26). Haben $\overset{i}{h}_\lambda(x)$ für x_0 die Werte $\overset{i}{H}_\lambda$ mit nichtverschwindender Determinante H, so läßt sich diejenige Lösung, die in x_0 die Werte $\overset{i}{H}^*_\lambda$ annimmt, in folgender Form darstellen:

$$\overset{i}{h}^*_\lambda(x) = \overset{i}{H}^*_u H^\mu_m \overset{m}{h}_\lambda(x), \tag{28}$$

also durch lineare Transformation aus $\overset{i}{h}_\lambda(x)$ gewinnen. Sind $\Gamma^\lambda_{\mu\nu}$ und ψ_ν in einem einfach zusammenhängenden Bereich $\mathfrak{B}$ stetig differenzierbar und sind überall in $\mathfrak{B}$ die Integrabilitätsbedingungen (27) erfüllt, so kann man mit Hilfe von (28) schließen, daß die (26) genügenden Funktionen $\overset{i}{h}_\lambda$ ebenfalls im gesamten Bereich $\mathfrak{B}$ definiert und zweimal stetig differenzierbar sind. Wenn für irgendeine Lösung $\overset{i}{h}_\lambda$ die Determinante h in x_0 von 0 verschieden ist, so kann sie nirgends in $\mathfrak{B}$ verschwinden. Denn in einem beliebigen Punkt x aus $\mathfrak{B}$ existiert eine Lösung $\overset{i}{h}^*_\lambda$, die dort eine nichtverschwindende Determinante h^* besitzt. Verfolgt man nun die Lösung $\overset{i}{h}^*_\lambda$ bis in den Punkt x_0, so läßt sie sich dort, und infolgedessen überall in $\mathfrak{B}$, in der Form $\overset{i}{h}^*_\lambda(x) = d^i_m \overset{m}{h}_\mu(x)$ ausdrücken. Es ist dann stets $h^* = h \cdot d$, und wegen $h^* \neq 0$ kann auch h im Punkt x nicht verschwinden. Hat

also h irgendwo einen von 0 verschiedenen Wert, so kann man überall in $\mathfrak{B}$ (26) nach $\Gamma^{\lambda}_{\mu\nu}$ auflösen, und man erhält Gleichungen von der Form (24).

Geht man zu einem neuen Koordinatensystem $'x^{\nu} = f^{\nu}(x)$ über, so wird

$$'\Gamma^{\lambda}_{\mu\nu} = \frac{\partial' x^{\lambda}}{\partial x^{\alpha}} \frac{\partial x^{\beta}}{\partial' x^{\mu}} \frac{\partial x^{\gamma}}{\partial' x^{\nu}} \Gamma^{\alpha}_{\beta\gamma} + \frac{\partial^2 x^{\alpha}}{\partial' x^{\mu} \partial' x^{\nu}} \frac{\partial' x^{\lambda}}{\partial x^{\alpha}}. \tag{29}$$

Transformiert man die Größen $\overset{i}{h}{}^{\lambda}$ kontravariant, so sind die neuen Ausdrücke $\left('\overset{i}{h}{}^{\lambda} \frac{\partial' \overset{i}{h}_{\mu}}{\partial' x^{\nu}} - \delta^{\lambda}_{\mu}\, '\psi^{\nu}\right)$ mit den alten $\left(\overset{i}{h}{}^{\lambda} \frac{\partial \overset{i}{h}_{\mu}}{\partial x^{\nu}} - \delta^{\lambda}_{\mu}\, \psi_{\nu}\right)$ ebenfalls durch die Gleichungen (29) verknüpft, weil die $\overset{i}{h}_{\mu}$ sich dann kovariant transformieren, ebenso wie nach Definition die ψ_{ν}. Also sind die Vektoren $\overset{i}{h}{}^{\lambda}$ und $\overset{i}{h}_{\lambda}$ durch (26) für alle Koordinatensysteme gegeben, wenn man die Anfangswerte richtig transformiert. Aus (24) folgen dann, bei Berücksichtigung von (21), für Parallelverschiebung die Gleichungen (23) und daraus endlich $d\left(\frac{A^i}{A^l}\right) = 0$.

Ein wichtiger Spezialfall ist $R^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} = 0$. Wir setzen dann $\psi_{\nu} = 0$ und erhalten statt der allgemeineren Formel (23) $dA^i = 0$.

Zu jeder kontravarianten Vektorübertragung, die einen Fernvergleich der Richtungen zuläßt, kann man also ein n-Beinfeld konstruieren, derart, daß die Beinkomponenten A^i eines Vektors bei Parallelverschiebung den Bedingungen $d\left(\frac{A^i}{A^l}\right) = 0$ genügen. Im Falle $R^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} = 0$ läßt sich das n-Beinfeld so wählen, daß bei Parallelverschiebung die Beinkomponenten *ungeändert* bleiben. Die Vektoren $\overset{i}{h}{}^{\lambda}$ sind hierbei, bis auf lineare Transformationen mit nichtverschwindender Determinante, durch die $\Gamma^{\lambda}_{\mu\nu}$ und ψ_{ν} festgelegt.

Aus den Gleichungen (29) erkennt man den Tensorcharakter der Größen

$$A^{\lambda}_{\mu\nu} = \Gamma^{\lambda}_{\mu\nu} - \Gamma^{\lambda}_{\nu\mu}. \tag{30}$$

Ist $A^{\lambda}_{\mu\nu} \equiv 0$, also $\Gamma^{\lambda}_{\mu\nu} \equiv \Gamma^{\lambda}_{\nu\mu}$, so gilt für den Krümmungstensor die Indentität:

$$R^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} + R^{\varkappa}_{\mu\nu\lambda} + R^{\varkappa}_{\nu\lambda\mu} = 0$$

oder

$$\delta^{\varkappa}_{\lambda} D_{\mu\nu} + \delta^{\varkappa}_{\mu} D_{\nu\lambda} + \delta^{\varkappa}_{\nu} D_{\lambda\mu} = 0.$$

Verjüngung nach λ und $\varkappa$ ergibt

$$n D_{\mu\nu} + D_{\nu\mu} + D_{\nu\mu} = (n-2) D_{\mu\nu} = 0.$$

Für $n > 2$ wird also bei $\Gamma^{\lambda}_{\mu\nu} = \Gamma^{\lambda}_{\nu\mu}$

$$D_{\mu\nu} = 0. \tag{31}$$

Es gibt dann Koordinatensysteme, in denen die Γ identisch verschwinden. Aus $D_{\mu\nu} = 0$ folgt nämlich nach (18): $\psi_\nu = -\dfrac{\partial \varphi}{\partial x^\nu}$, wobei φ eine passend gewählte skalare Größe ist, oder, mit $f = e^{\varphi}$, $\psi_\nu = -\dfrac{\dfrac{\partial f}{\partial x^\nu}}{f}$. Dann wird

$$f \overset{i}{h}_\lambda \Gamma^{\lambda}_{\nu\mu} = G^i_{\mu\nu} = \frac{\partial (f \cdot \overset{i}{h}_\mu)}{\partial x^\nu}$$

[nach (24)] und

$$0 = f \overset{i}{h}_\lambda A^{\lambda}_{\mu\nu} = G^i_{\mu\nu} - G^i_{\nu\mu} = \frac{\partial}{\partial x^\nu}(f \overset{i}{h}_\mu) - \frac{\partial}{\partial x^\mu}(f \overset{i}{h}_\nu).$$

Folglich gibt es n skalare Größen F^i, derart, daß

$$f \overset{i}{h}_\mu = \frac{\partial F^i}{\partial x^\mu} \quad \text{und} \quad G^i_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 F^i}{\partial x^\mu \partial x^\nu}.$$

Geht man* mittels der Transformation $y^i = F^i(x)$ zu einem neuen Koordinatensystem über, so gilt in ihm $G^i_{\mu\nu} \equiv 0$. Aus $\sum_i \overset{\lambda}{h}_i G^i_{\mu\nu} = f \Gamma^{\lambda}_{\mu\nu}$ und $f \neq 0$ sieht man, daß in diesem Koordinatensystem auch $\Gamma^{\lambda}_{\mu\nu} \equiv 0$ ist. Weiter erkennt man, daß die Γ in den und nur den Koordinatensystemen identisch verschwinden, die aus y^i durch lineare Transformationen mit konstanten Koeffizienten hervorgehen.

Im Falle $n = 2$ ist die Gleichung (31) nicht aus dem Verschwinden von $A^{\lambda}_{\mu\nu}$ zu folgern. Setzt man nämlich in irgendeinem Koordinatensystem

$$\overset{1}{h}_1 = \cos\beta, \qquad \overset{2}{h}_1 = \sin\beta,$$
$$\overset{1}{h}_2 = -\sin\beta, \quad \overset{2}{h}_2 = \cos\beta; \quad \beta = (x^1)^2 + (x^2)^2,$$

so wird nach (24)

$$\Gamma^1_{12} = -\psi_2, \quad \Gamma^1_{21} = +\frac{\partial\beta}{\partial x^1}; \qquad \Gamma^2_{12} = -\frac{\partial\beta}{\partial x^2}, \quad \Gamma^2_{21} = -\psi_1.$$

Mit

$$\psi_2 = -\frac{\partial\beta}{\partial x^1} \quad \text{und} \quad \psi_1 = \frac{\partial\beta}{\partial x^2}$$

erhalten wir $\Gamma^{\lambda}_{\nu\mu} = \Gamma^{\lambda}_{\mu\nu}$, ohne daß

$$D_{12} = \frac{\partial\psi_2}{\partial x^1} - \frac{\partial\psi_1}{\partial x^2} = -4$$

verschwindet.

---

* Nach A. Einstein, I.

§ 4. Wir wollen nun annehmen, daß auch die durch

$$\delta A_\mu = dA_\mu - \Gamma'^{\lambda}_{\mu\nu} A_\lambda dx^\nu \quad \text{bzw.} \quad \nabla_\nu A_\mu = \frac{\partial A_\mu}{\partial x^\nu} - \Gamma'^{\lambda}_{\mu\nu} A_\lambda \qquad (1')$$

definierte kovariante Vektorübertragung einen Fernvergleich der Richtungen ermöglicht. Da sich die obigen Überlegungen, bis auf einige Unterschiede in den Vorzeichen, fast wörtlich auf den kovarianten Fall anwenden lassen, können wir uns kurz fassen.

Bei Parallelverschiebung längs eines geschlossenen Weges $\mathfrak{C}$ multiplizieren sich alle Vektoren A_μ mit einem nur von $\mathfrak{C}$ abhängigen Faktor p'. Ist insbesondere $\mathfrak{C}$ das Viereck der Fig. 1, und setzt man $p' = 1 + q'$, so wird

$$A_\lambda \cdot \lim \frac{q'}{s_0 \cdot t_0} = R'^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} A_\varkappa \frac{\partial x^\mu}{\partial s} \frac{\partial x^\nu}{\partial t} = \delta^\varkappa_\lambda A_\varkappa \cdot q'_0, \qquad (5')$$

wobei

$$R'^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} = -\frac{\partial \Gamma'^{\varkappa}_{\lambda\mu}}{\partial x^\nu} + \frac{\partial \Gamma'^{\varkappa}_{\lambda\nu}}{\partial x^\mu} + \Gamma'^{\varkappa}_{\sigma\mu} \Gamma'^{\sigma}_{\lambda\nu} - \Gamma'^{\varkappa}_{\sigma\nu} \Gamma'^{\sigma}_{\lambda\mu}$$

gesetzt ist. Aus (5′) folgert man wieder

$$R'^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} = -\delta^\varkappa_\lambda D'_{\mu\nu}, \qquad (6')$$

$$D'_{\mu\nu} + D'_{\nu\mu} = 0 \qquad (6a')$$

und

$$q'_0 = -D'_{\mu\nu} \frac{\partial x^\mu}{\partial s} \frac{\partial x^\nu}{\partial t}. \qquad (7')$$

Die Integrabilitätsbedingungen der (8) entsprechenden Differentialgleichungen sind durch (6′) erfüllt. Daher ist die Beziehung (6′) die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß bei Parallelverschiebung kovarianter Vektoren nach (1′) die Richtungsübertragung integrabel ist.

Der zur Kurve $\mathfrak{C}'$ auf F (Fig. 3) gehörige Faktor p' ist bestimmt durch

$$\log p' = -\iint D'_{\mu\nu} \frac{\partial x^\mu}{\partial s} \frac{\partial x^\nu}{\partial t} ds\, dt. \qquad (13')$$

Da für jede durch $\mathfrak{C}'$ gehende Fläche die Gleichung (13′) gelten soll, findet man weiter

$$D'_{\mu\nu} = \frac{\partial \zeta'_\nu}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \zeta'_\mu}{\partial x^\nu}, \qquad (18')$$

$$\log p' = -\oint_{\mathfrak{C}'} \zeta'_\nu dx^\nu \qquad (19')$$

und

$$R'^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} = \delta^\varkappa_\lambda \left(\frac{\partial \zeta'_\mu}{\partial x^\nu} - \frac{\partial \zeta'_\nu}{\partial x^\mu} \right). \qquad (20')$$

In jedem Punkt einer n-dimensionalen Mannigfaltigkeit sei nun ein kovariantes n-Bein errichtet: $\overset{1}{k}_\mu, \ldots, \overset{n}{k}_\mu$. Es mögen die Transformationsgleichungen

$$A_\mu = A_i \overset{i}{k}_\mu, \quad A_i = A_\mu \overset{\mu}{k}_i \tag{21'}$$

gelten.

Bei Parallelverschiebung soll $d\left(\frac{A_i}{A_l}\right) = 0$ sein, also

$$d A_i = - A_i \psi'_s \, d x^s \tag{23'}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \Gamma'^{\lambda}_{\mu\nu} &= - \overset{i}{k}_\mu \frac{\partial \overset{i}{k}^\lambda}{\partial x^\nu} - \delta^\lambda_\mu \psi'_\nu \\ \text{bzw.} \qquad \Gamma'^{\lambda}_{\mu\nu} &= \overset{\lambda}{k}_i \frac{\partial \overset{i}{k}_\mu}{\partial x^\nu} - \delta^\lambda_\mu \psi'_\nu . \end{aligned}\right\} \tag{24'}$$

Wegen (1') wird

$$\nabla_\mu \overset{i}{k}_\lambda = \psi'_\mu \overset{i}{k}_\lambda . \tag{25'}$$

Die durch die Gleichungen (24') definierten Größen $\Gamma'^{\lambda}_{\mu\nu}$ genügen den Gleichungen (20'). Umgekehrt kann man, genau wie im vorigen Paragraphen, zeigen, *daß sich jedes System von $\Gamma'^{\lambda}_{\mu\nu}$, das den Gleichungen (20') genügt, in der Form (24') darstellen läßt und daß sich zu einem jeden Γ'-Feld dieser Art ein kovariantes n-Beinfeld angeben läßt, derart, daß bei Parallelverschiebung die Beinkomponenten A_i eines Vektors den Beziehungen $d\left(\frac{A_i}{A_l}\right) = 0$ genügen*. Die Vektoren $\overset{i}{k}_\mu$ sind hierbei durch die $\Gamma'^{\lambda}_{\mu\nu}$ und ψ'_ν nur bis auf lineare Transformationen bestimmt.

Führt man den Tensor

$$\Lambda'^{\lambda}_{\mu\nu} = \Gamma'^{\lambda}_{\mu\nu} - \Gamma'^{\lambda}_{\nu\mu} \tag{30'}$$

ein, so folgt aus $\Lambda'^{\lambda}_{\mu\nu} = 0$ und $n > 2$, daß auch $R'^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} = 0$ ist und daß es Koordinatensysteme gibt, in denen die Γ' identisch verschwinden. Für $n = 2$ läßt sich das aus $\Lambda'^{\lambda}_{\mu\nu} = 0$ nicht schließen.

Ist jetzt der durch die Gleichungen (1), § 1 und (1'), § 4 bestimmte Richtungsraum samt den beiden h- und k-Feldern gegeben, so wollen wir unter den Komponenten eines $(m+n)$-stufigen Tensors $A^{\sigma_1 \ldots \sigma_m}_{\ldots\ldots\ \tau_1 \ldots \tau_n}$ in bezug auf die n-Beinfelder die folgenden Ausdrücke verstehen:

$$A^{a_1 \ldots a_m}_{\ldots\ldots\ b_1 \ldots b_n} = \overset{a_1}{h}_{\sigma_1} \ldots \overset{a_m}{h}_{\sigma_m} \overset{\tau_1}{k}_{b_1} \ldots \overset{\tau_n}{k}_{b_n} A^{\sigma_1 \ldots \sigma_m}_{\ldots\ldots\ \tau_1 \ldots \tau_n} . \tag{32}$$

Umgekehrt folgt aus (32):

$$A^{\sigma_1 \dots \sigma_m}_{\dots\dots\ \tau_1 \dots \tau_n} = \underset{a_1}{h^{\sigma_1}} \dots \underset{a_m}{h^{\sigma_m}}\ \overset{b_1}{k_{\tau_1}} \dots \overset{b_n}{k_{\tau_n}}\ A^{a_1 \dots a_m}_{\dots\dots\ b_1 \dots b_n}. \tag{33}$$

Da $A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n}$ vom Koordinatensystem unabhängig sind, gilt für die kovariante Ableitung der rechten Seite von (33) die Regel der gewöhnlichen Differentialrechnung, und man erhält, unter Berücksichtigung von (25), § 3 und (25′), § 4

$$\left.\begin{aligned} \nabla_\mu A^{\sigma_1 \dots}_{\dots\ \tau_n} &= \underset{a_1}{h^{\sigma_1}} \dots \overset{b_n}{k_{\tau_n}} \left\{ \frac{\partial}{\partial x^\mu} A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n} - (m\,\psi_\mu - n\,\psi'_\mu)\, A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n} \right\} \\ \text{bzw.} \\ \delta A^{\sigma_1 \dots}_{\dots\ \tau_n} &= \underset{a_1}{h^{\sigma_1}} \dots \overset{b_n}{k_{\tau_n}} \{ d A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n} - (m\,\psi_\mu - n\,\psi'_\mu)\, A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n} d x^\mu \}. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Ist insbesondere $\delta A^{\sigma_1 \dots}_{\dots\ \tau_n} = 0$, so folgt

$$d A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n} = A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n} (m\,\psi_\mu - n\,\psi'_\mu)\, d x^\mu \tag{35}$$

und durch Integration längs einer stetig differenzierbaren Kurve:

$$\log \frac{A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n}(P_1)}{A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n}(P_0)} = m \int_{P_0}^{P_1} \psi_\mu\, d x^\mu - n \int_{P_0}^{P_1} \psi'_\mu\, d x^\mu \tag{36}$$

oder

$$A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n}(P_1) = \alpha \cdot A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n}(P_0), \tag{36a}$$

wobei $\log \alpha$ durch (36) gegeben ist. Fallen P_0 und P_1 zusammen, so wird

$$A^{*a_1 \dots}_{\dots\ b_n} = \alpha \cdot A^{a_1 \dots}_{\dots\ b_n}. \tag{37}$$

Da für A^* und A die gleichen Werte von h und k gelten, erhält man wegen (33)

$$\left.\begin{aligned} A^{*\sigma_1 \dots}_{\dots\ \tau_n} &= \alpha\, A^{\sigma_1 \dots}_{\dots\ \tau_n} \\ \text{mit} \qquad \log \alpha &= m \oint_{\mathfrak{C}'} \psi_\mu\, d x^\mu - n \oint_{\mathfrak{C}'} \psi'_\mu\, d x^\mu. \end{aligned}\right\} \tag{37a}$$

Für $m = 1, n = 0$ führt (37a) auf (19), § 2; für $m = 0, n = 1$ auf (19′), § 4. Damit sind diese Gleichungen als Spezialfälle der allgemeineren Beziehung (36) *für jede stetig differenzierbare geschlossene Kurve bewiesen.*

Wenn die durch (1), § 1 und (1′), § 4 definierte Übertragung überschiebungsinvariant† ist, also $\Gamma^\lambda_{\mu\nu} = \Gamma'^\lambda_{\mu\nu}$ gilt, so kann man $\underset{i}{h^\lambda} = \underset{i}{k^\lambda}$

† Vgl. J. A. Schouten, a. a. O. S. 67.

und $\psi_\mu = \psi'_\mu$ setzen, was zu einer Vereinfachung der Gleichungen (32) bis (37) führt. An Stelle von (36) erhalten wir dann

$$\log \alpha = (m-n) \int_{P_0}^{P_1} \psi_\mu \, d x^\mu .$$

§ 5. Die Einführung einer Metrik ändert nichts an den bisherigen Überlegungen. Erst ein bestimmter *metrischer Zusammenhang* führt zu einer Spezialisierung unserer Ansätze. Denken wir uns eine beliebige indefinite Metrik gegeben. Ferner setzen wir $\overset{\lambda}{h}_i = \overset{\lambda}{k}_i$ und $\psi_\mu = \psi'_\mu$ voraus, und wir verlangen, daß die Vektoren $\overset{\lambda}{h}_i$ ein Pseudo-Orthogonalsystem bilden, daß also stets die Gleichungen

$$g_{\mu\nu} \overset{a}{h}^\mu \overset{b}{h}^\nu = \begin{cases} 0 & \text{für } a \neq b \\ \varepsilon_a & \text{für } a = b, \ \varepsilon_a = \pm 1 \end{cases} \tag{38}$$

gelten sollen*. Aus (38) finden wir weiter

$$g_{\mu\nu} = \varepsilon_i \overset{i}{h}_\mu \overset{i}{h}_\nu , \tag{39}$$

$$g^{\mu\nu} = \varepsilon_i \overset{i}{h}^\mu \overset{i}{h}^\nu \tag{39a}$$

und für die Determinante der $g_{\mu\nu}$

$$\left.\begin{aligned} g &= h^2 \prod_{i=1}^{n} \varepsilon_i = \pm h^2 , \\ \sqrt{\pm g} &= h. \end{aligned}\right\} \tag{39b}$$

Der Betrag eines Vektors ist

$$l(A) = g_{\mu\nu} A^\mu A^\nu = \varepsilon_i (A^i)^2 . \tag{40}$$

Hieraus in Verbindung mit (28) folgt bereits ein bestimmter metrischer Zusammenhang. Es wird nämlich bei Parallelverschiebung

$$d l = 2 \varepsilon_i A^i \, d A^i = 2 \varepsilon_i (A^i)^2 \varphi_s \, d x^s = l \varphi_s \, d x^s . \tag{41}$$

Hierbei ist

$$\varphi_s = 2 \psi_s . \tag{41a}$$

Diesen metrischen Zusammenhang, der sich auch unabhängig von den vorangehenden Betrachtungen einführen läßt**, werden wir den weiteren Ausführungen zugrunde legen. Aus (41) folgt

$$\log \frac{l\{A(P_1)\}}{l\{A(P_0)\}} = \int_{P_0}^{P_1} \varphi_\nu \, d x^\nu = 2 \int_{P_0}^{P_1} \psi_\nu \, d x^\nu ,$$

---

* Vgl. T. Levi-Cività, Berliner Ber. 1929, § 3, Nr. 9.

** Vgl. H. Reichenbach, Philosophie der Raum–Zeit-Lehre, S. 345–347. Berlin, de Gruyter, 1928. J. A. Schouten, a. a. O. S. 71; H. Weyl, Raum–Zeit-Materie, 5. Aufl., S. 122.

im Einklang mit (36). Während die Gleichungen (24) gegenüber beliebigen linearen Transformationen der $\overset{i}{h}^{\lambda}$ invariant sind, lassen die Gleichungen (39) nur noch solche zu, die die quadratische Form $\sum \varepsilon_i \xi_i^2$ in sich überführen.

Es sei jetzt ein Richtungsraum mit den beiden metrischen Fundamentalformen $g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu$ und $\varphi_\nu dx^\nu$ gegeben. Wir zeigen: Das n-Beinfeld, das sich zu jeder Vektorübertragung mit Fernvergleich der Richtungen konstruieren läßt, kann so gewählt werden, daß stets die Gleichungen (38) gelten.

Zu diesem Zweck schreiben wir (41) in der Form

$$\nabla_\sigma g_{\mu\nu} = \varphi_\sigma g_{\mu\nu}$$

oder, ausführlicher,

$$\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\sigma} = \varphi_\sigma g_{\mu\nu} + g_{\mu\varrho} \Gamma^\varrho_{\nu\sigma} + g_{\nu\varrho} \Gamma^\varrho_{\mu\sigma}. \tag{42}$$

Setzt man nun

$$f_{\mu\nu} = \varepsilon_i \overset{i}{h}_\mu \overset{i}{h}_\nu, \tag{43}$$

wobei $\overset{i}{h}_\mu$ Lösungen von (26) sein sollen, so erfüllen $f_{\mu\nu}$ die Gleichung (42), wie man durch Einsetzen unter Beachtung von (41a) erkennt. Man kann nun die $\overset{i}{h}_\mu$ so wählen, daß im Punkt x_0 die Werte $f_{\mu\nu}(x_0)$ mit den vorgegebenen Werten $g_{\mu\nu}(x_0)$ übereinstimmen. Dann ist aber überall $g_{\mu\nu}(x) = \varepsilon_i \overset{i}{h}_\mu(x) \overset{i}{h}_\nu(x)$, weil es für die Differentialgleichungen (42) durch einen Punkt zu einem System von Anfangswerten nur ein einziges System von Lösungen gibt.

Die Gleichungen (38) und (39) bleiben beim Übergang zu einem anderen Koordinatensystem erhalten, weil sich die h^λ kontravariant und die $\overset{i}{h}_\lambda$ kovariant transformieren. Sollen diese Gleichungen auch *eichinvariant* sein, so müssen wir $\overset{i}{h}^\lambda$ als kontravariante Vektoren vom *Gewicht* $-\frac{1}{2}$ bzw. $\overset{i}{h}_\lambda$ als kovariante Vektoren vom *Gewicht* $+\frac{1}{2}$ definieren*. Dann ist auch (24) eine eichinvariante Beziehung. Denn beim Übergang von $g_{\mu\nu}$ zu $g'_{\mu\nu} = \lambda g_{\mu\nu}$ wird

$$\varphi'_\nu = \varphi_\nu + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x^\nu}, \quad \text{also} \quad \psi'_\nu = \psi_\nu + \frac{1}{2\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x^\nu}.$$

Setzt man $\psi_\nu \equiv 0$ bzw. $R^\varkappa_{\lambda\mu\nu} \equiv 0$, so erhält man den von *Einstein behandelten Raumtypus*. Alles Gesagte überträgt sich ohne weiteres auf

* Vgl. H. Weyl, a. a. O. S. 127.

diesen Fall, bis auf die Untersuchungen der Eichinvarianz, die hier gegenstandslos werden.

Von eichinvarianten Größen erwähnen wir noch die Tensoren $A^{\lambda}_{\mu\nu}$ und $D_{\mu\nu}$, aus denen man in bekannter Weise mit Hilfe von $g_{\mu\nu}$, $g^{\mu\nu}$ und $\sqrt{\pm g}$ Skalare, Tensoren oder skalare und Tensordichten der verschiedenen Gewichte bilden kann.

Verschwindet $A^{\lambda}_{\mu\nu}$, so wird für $n > 2$ $D_{\mu\nu} = 0$ und $R^{\varkappa}_{\lambda\mu\nu} = 0$ [nach (31)], und das gegebene Kontinuum ist *euklidisch*, genau wie im Einsteinschen Spezialfall. Wegen $D_{\mu\nu} = 0$ läßt sich nämlich ein Eichfaktor so bestimmen, daß die $\varphi_{\nu} = 0$ werden, außerdem gibt es Koordinatensysteme, in denen die Γ identisch verschwinden. Aus (42) folgt dann, daß für diese Koordinatensysteme die $g_{\mu\nu}$ konstant sind.

Die Nebenbeweise der Relativitätstheorie.

Von **G. v. Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 2. Oktober 1930.)

Eine unvoreingenommene Erörterung der Sonnenfinsternis vom 21. September 1922 ergibt, daß die dort beobachtete Lichtablenkung zahlenmäßig der Relativitätstheorie durchaus *nicht* entspricht. Lichtablenkung und Rotverschiebung können *ohne* Relativitätstheorie in gegenseitige Beziehung gebracht werden.

In meiner unlängst erschienenen kritischen Darstellung* der Relativitätstheorie äußerte ich kurz**, es sei unmöglich, aus den amerikanischen Bearbeitungen der Sonnenfinsternis vom 21. September*** 1922 einen sicheren Schluß auf die *Form* des Ablenkungsgesetzes zu ziehen für Lichtstrahlen, die nahe an der Sonne vorbeigehen. Im nachfolgenden begründe ich diese Behauptung zahlenmäßig. Wird die Gaußsche Konstante mit k, die Lichtgeschwindigkeit (in astronomischen Einheiten) mit c bezeichnet, so ist die *relativistische* Ablenkung L_e eines Strahls, der in der Entfernung $= q$ (astronomische Einheiten) vom Sonnenmittelpunkt vorbeigehend zur Erde gelangt, gegeben**** durch

$$L_e = 4\frac{k^2}{c^2 q}, \tag{1}$$

d. h. mit den besten heute vorliegenden Konstanten nebst der Sonnenparallaxe 8,80″ soll ein Stern, der eigentlich im Winkelabstand δ vom Sonnenmittelpunkt entfernt erscheinen müßte ($q = \sin\delta$), nach Einstein in Bogensekunden um den Betrag

$$L_e = 0{,}00816 \cdot \frac{1}{q} \tag{2}$$

---

* G. v. Gleich, Einsteins Relativitätstheorien und physikalische Wirklichkeit. Leipzig, J. A. Barth, 1930.

** A. a. O. S. 99.

*** A. a. O. S. 97 habe ich statt „September" versehentlich „Februar" geschrieben.

**** Näher dargelegt a. a. O. S. 92.

radial nach außen verschoben erscheinen. Wird die Sonnenparallaxe um $^1/_{100}''$ kleiner als 8,80″ angenommen, so wird der Koeffizient in (2) um etwa 2 Einheiten der fünften Dezimale größer. Und umgekehrt *.

Die im Jahre 1804 von J. v. Soldner vorhergesagte Lichtablenkung, die auf Anwendung des Newtonschen Gravitationsgesetzes beruht, wäre genau halb so groß als die Einsteinsche, nämlich

$$L_s = 0{,}00408 \cdot \frac{1}{q}. \qquad (3)$$

Die Finsternisbeobachtungen von 1922 mit Instrumenten von 5 m Brennweite lieferten nach R. Trümpler folgende Ergebnisse:

Gruppe Nr.	Anzahl der Sterne	ϑ	log $1/q$	Lichtablenkung L	E	$O-C$**
1	8	0,64°	1,95195	+ 0,64″	0,731″	— 0,091″
2	11	1,06	1,73284	+ 0,35	0,441	— 0,091
3	10	1,40	1,61204	+ 0,30	0,334	— 0,034
4	8	1,66	1,53808	+ 0,16	0,282	— 0,122
5	9	1,90	1,47945	+ 0,17	0,246	— 0,076
6	8	2,00	1,45718	+ 0,15	0,234	— 0,084
7	11	2,22	1,41188	+ 0,08	0,211	— 1,131
8	13	2,55		— 0,09		
9	14	2,97		— 0,04		

Die negativen Werte für Gruppe 8 und 9 sind offenbar Scheineffekte. Zwar lassen sie sich durch einen Kunstgriff beseitigen, doch ziehe ich vor, sie ganz beiseite zu lassen. Schon deshalb, weil aus sehr kleinen der Null nahe kommenden Effekten sichere Schlüsse sich nicht ziehen lassen. Für die Relativitätstheorie sind natürlich gerade die Effekte für größere Sonnenabstände von Vorteil, weil sich dort die Funktionskurve der L einer Geraden immer mehr nähert. Auch nützt es der Relativitätstheorie, wenn

* Der Logarithmus des Koeffizienten in (2) ist 7,91176 − 10. Die übrigen Konstanten außer der Sonnenparallaxe: Gaußsche Konstante ($\log k = 8{,}23558 - 10$) Lichtgeschwindigkeit 299796 km/sec, Erdhalbmesser 6387,388 km sind so genau bekannt, daß neuere Werte keinen merklichen Einfluß haben können. Auch der Umstand, daß zur Zeit der Beobachtung der Radiusvektor der Erdbahn nicht genau gleich 1 ist, spielt keine wesentliche Rolle, weil die Lichtablenkungen L nur sehr ungenau beobachtet werden können.

** Die Angaben sind dem Referat von J. Hopmann im Handb. d. Physik von H. Geiger und K. Scheel, XXI, 683ff., 1929, entnommen. Die Spalten log $1/q$, E und $O - C$ sind von mir hinzugefügt worden an Stelle der dortigen Angaben von R. Trümpler. Die Genauigkeiten der Werte in Spalte L sind offenbar gering. Alle darauf beruhenden Rechnungen haben darum ebenfalls keine große Genauigkeit. Man beachte die unmögliche Folge der Werte in Spalte L bei den Gruppen 4 und 5.

den sonnennahen Gruppen, besonders Nr. 1, geringere Gewichte zugebilligt werden, wodurch der charakteristische Verlauf der Funktionskurve verwischt wird. Bekanntlich werden ja diese Beobachtungen nicht mit der Absicht unternommen, um objektiv aus ihnen ein Gesetz für die Lichtablenkung zu ermitteln. Vielmehr hatten sie den *ausgesprochenen* Zweck, die Richtigkeit der Einsteinschen Theorie zu erweisen.

Das soll angeblich gelungen sein. Indessen zeigen die Spalten E und $O-C$ (letztere: Differenz beobachtete Ablenkung minus Einsteinsche Rechnung), daß dies keineswegs zutrifft. E ist nach Formel (2) berechnet. $O-C$ waren nach Ansicht der Relativisten zunächst „reine Beobachtungsfehler". Das ist aber im höchsten Grade unwahrscheinlich, denn sie sind ausnahmslos negativ und ungewöhnlich groß. Folglich sind „systematische Fehler" vorhanden. Der Relativist sucht natürlich auch diese bei den Beobachtungen; der nicht voreingenommene Physiker dagegen in der Theorie. Offenbar ist eben der Koeffizient der Formel (2) erheblich zu *groß*.

Die Einsteinsche Theorie stellt die Beobachtungen nur mit dem sehr großen mittleren Fehler $\pm 0{,}102''$ dar, während die Effekte *selbst* (sogar *ohne* Gruppe 8 und 9) im Mittel nur $0{,}264''$ betragen. Mit einer Sonnenparallaxe $8{,}82''$ ließe sich der mittlere Fehler nur unwesentlich, nämlich auf $\pm 0{,}100''$ herabdrücken. Die Parallaxe ist aber wahrscheinlich etwas *kleiner*, nicht größer als $8{,}80''$. Behält man die Form des Einsteinschen Ansatzes

$$L = \frac{\alpha}{q} \tag{4}$$

bei, verwirft aber seine Theorie vom nichteuklidischen Raum usw. und bestimmt aus den Beobachtungen den wahrscheinlichsten Wert der Konstante α, so ergibt sich

$$\alpha = 0{,}00609''. \tag{5}$$

Dies ist nur $^3/_4$ des Einsteinschen Wertes und stellt die Beobachtungen wesentlich besser dar als dieser, nämlich mit einem mittleren Fehler $= \pm 0{,}059''$. Der überzeugte Relativist mußte einen anderen Ausweg finden.

Die Finsternisplatten wurden mit Platten verglichen, die 4 Monate vorher auf Tahiti von derselben Himmelsgegend aufgenommen worden waren. Es ließ sich also geltend machen, die Finsternisplatten hätten eben infolge des Temperaturunterschieds „einen kleineren Maßstab" als die „Tahitiplatten". Das ist möglich, sogar wahrscheinlich, aber trotzdem bedenklich.

Wird der Einsteinsche Koeffizient $\alpha = 0{,}00816$ beibehalten, so läßt sich eine Maßstabskorrektion μ für die Finsternisplatten einführen durch den Ansatz

$$L = 0{,}00816 \cdot \frac{1}{q} + \mu \cdot q. \tag{6}$$

Löst man ihn durch Ausgleichsrechnung, so ergibt sich $\mu = 3{,}325''$, ein außerordentlich großer Betrag. Allerdings können dadurch die Beobachtungen mit einem mittleren Fehler $= \pm 0{,}038''$ dargestellt werden. Der Relativist schließt natürlich: die Einsteinsche Theorie ist bewiesen. Allein die Maßstabskorrektion ist genau betrachtet gar nichts anderes als ein *gewaltsames*, rein *rechnerisches* Interpolationsverfahren, aus dem physikalische Schlüsse zu ziehen, in hohem Grade verwegen ist.

Noch etwas besser wird die Darstellung, wenn der Ansatz

$$L = \frac{\alpha}{q} + \mu \cdot q \tag{7}$$

für die *beiden* Unbekannten μ *und* α mit Ausgleichsrechnung gelöst wird. Dies liefert

$$\alpha = 0{,}00742''; \quad \mu = 2{,}169''. \tag{8}$$

Damit gewinnt man eine noch bessere Darstellung, nämlich mittlerer Fehler $= \pm 0{,}029''$, aber Einsteins Koeffizient ist aufgegeben. Dies bedeutet aber ebensowenig einen Beweis für die Richtigkeit von α und μ. Denn es liegt einfach in der Natur des Verfahrens der kleinsten Quadrate, daß die sieben Gleichungen (Gruppe 1 bis 7) durch zwei Konstanten genauer dargestellt werden als durch eine einzige. Bei Verwendung einer Funktion siebenten Grades müßten ja die Fehler vollends ganz verschwinden. Wiederum handelt es sich nur um eine *rechnerische* Aushilfe, die auch auf anderem Wege als mit einer „Maßstabsdifferenz" gesucht werden kann.

So wie die Maßstabskorrektion hier (ganz analog wie von R. Trümpler in seiner Bearbeitung der Beobachtungen) eingeführt wurde, entbehrt sie bei genauerem Zusehen der wirklichen *physikalischen* Begründung. Die Größe μ ist nichts anderes als ein Parameter, der dem *vorausgesetzten* Ablenkungsgesetz gewaltsam angepaßt wird. Dagegen ist es denkbar, daß der Einfluß der Temperatur auf die Brennweite, sowie auf die Plattenverzerrung auf dem Wege des *Experiments* bestimmt und bei künftigen derartigen Beobachtungen auf Grund von Temperaturbestimmungen berücksichtigt wird. Auf diese Weise könnte man zu einem physikalisch wirklich begründeten Wert der Größe μ gelangen. Damit wäre wohl das

Lichtablenkungsproblem tatsächlich zu lösen, anstatt daß durch einen Rechenkunstgriff gesucht wird, die a priori als „richtig" vorausgesetzte Theorie vom „aneuklidischen" Raum glaubhaft zu machen. Es liegt in Wahrheit ein astrophysikalisches Problem vor, das nicht durch „Postulate" ergründet werden kann.

Überdies hat R. Trümpler selbst einräumen müssen, daß die Beobachtungen genau so gut (oder vielmehr so schlecht) wie durch die Relativitätstheorie durch den Courvoisiereffekt dargestellt werden, der mit der Relativitätstheorie nicht das geringste zu tun hat. Trotzdem aber halten die Relativisten den Wahrheitsbeweis für ihre Theorie auf diesem Wege für geleistet.*

Für den unvoreingenommenen Physiker liegt aber durchaus kein Grund vor, zu glauben, das Lichtablenkungsgesetz müsse unbedingt die in bezug auf $1/q$ lineare Form wie in (4) haben. Es kann — wenn Brechungsvorgänge für möglich gehalten werden — auch die Form

$$L = \frac{\alpha}{q} + \frac{\beta}{q^3} \tag{9}$$

oder eine noch verwickeltere Form haben. Die Beziehung (9) liefert mit Ausgleichsrechnung:

$$\alpha = 0{,}00441''; \quad \beta = 3{,}21'' \cdot 10^{-5}. \tag{10}$$

Dies stellt die Beobachtungen mit einem mittleren Fehler $= \pm 0{,}089''$ dar. Die früheren Beobachtungen** vom 29. Mai 1919 in Sobral liefern durch analoge Ausgleichsrechnung

$$\alpha = 0{,}00541''; \quad \beta = 3{,}68'' \cdot 10^{-5}. \tag{11}$$

Dazu gehört der mittlere Fehler $\pm 0{,}089''$, zufällig ebenso groß wie für (10). Es wäre immerhin denkbar, daß der Soldnereffekt ($\alpha = 0{,}00408$) zu Recht besteht und von einem Effekt anderer Ursache überlagert wird.

Ungefähr dasselbe leistet das Anziehungsgesetz

$$L = \frac{\alpha}{q} + \frac{\beta_1}{q^3}. \tag{12}$$

Es führt auf

$$\alpha = 0{,}00536''; \quad \beta_1 = 2{,}32'' \cdot 10^{-7}, \tag{13}$$

---

* J. Hopmann, a. a. O. S. 683: „wir dürfen heute — noch 1927 waren die Dinge unentschieden — alle Prüfungsverfahren als im wesentlichen zugunsten der Relativitätstheorie ausgefallen betrachten . . .".

** Vgl. ZS. f. Phys. **51**, 749ff., 1928. Der Stern v Tauri ist fortgelassen.

und stellt die Beobachtungen mit einem mittleren Fehler $\pm 0{,}041''$ dar. Die *seitlichen* Ablenkungen der Sterne, die von der Relativitätstheorie in keiner Weise zu erklären sind, könnten Folge von Strömungen in einem die Sonne umgebenden materiellen Medium sein.

Trümplers zweite Tabelle* beruht auf den Aufnahmen mit den kleineren Instrumenten von 1,5 m Brennweite. Sie stimmt *sehr* schlecht mit der ersten Tabelle überein: In der Gegend $\delta = 0{,}65^0$ ist L hier nur $0{,}46''$, dort aber $0{,}64''$. $L = 0{,}08''$ wird hier erst bei $\delta = 4^0$, dort schon

Gruppe Nr.	Anzahl der Sterne	Abstand von der Sonne δ	Ablenkung L	E	$O-C$
1	5	0,65°	+ 0,46″	0,719″	— 0,259″
2	6	1,13	+ 0,36	0,414	— 0,054
3	9	1,65	+ 0,40	0,283	+ 0,117
4	25	2,18	+ 0,25	0,215	+ 0,035
5	20	3,08	+ 0,14	0,152	— 0,012
6	19	4,03	+ 0,08	0,116	— 0,036
7	19	5,33	+ 0,03		
8	20	6,56	— 0,03		
9	20	8,29	— 0,01		

bei $2^1/_4{}^0$ erreicht. Die Wertfolge in L für Gruppe 2 und 3 ist in der zweiten Tabelle annähernd unerträglich. Obwohl somit die zweite Tabelle kein Vertrauen verdient, habe ich sie trotzdem in dieselbe Behandlung genommen wie die erste. Das Ergebnis ist indessen von dem obigen nicht wesentlich verschieden. Ich verzichte daher hier auf die Wiedergabe der Zahlen. Bemerkenswert ist, daß der Einsteinsche Koeffizient die Beobachtungen (Gruppe 1 bis 6, dagegen sind wohl 7, 8 und 9 Illusionen) *noch* schlechter darstellt als die der ersten Tabelle. Der mittlere Fehler ist $\pm 0{,}132''$. Das wesentlichste Ergebnis ist, daß mit *sehr* verschiedenen Werten von α den Beobachtungen, die offenbar mangelhaft sind, genügt werden kann. Mit Sicherheit ist nur folgendes als erwiesen anzusehen:

I. Die „Bahn des Lichtstrahls", der nahe an der Sonne vorbeigehend in das Auge des Beobachters gelangt, ist (außerhalb der Erdatmosphäre) eine gegen die Sonne konkave Kurve von sehr geringer Krümmung. Der Vorgang ist genau so, *als ob* das Lichtbündel aus zahlreichen diskreten Lichtquanten bestände und als ob das einzelne Lichtquant ein mit Masse begabter Körper von sehr geringer Ausdehnung wäre, der vom Sonnen-

* Wiederum dem angeführten Referat von J. Hopmann entnommen. Die Spalten E und $O - C$ sind von mir hinzugefügt. Beobachtungen jenseits $\delta = 5^0$ dürften völlig illusorisch sein. Trümplers dritte Tabelle ist nur eine überarbeitete Kombination der ersten und zweiten.

mittelpunkt nach einem gewissen Gesetz *angezogen* würde. Die Gravitation *kann* dabei mitbeteiligt sein*.

II. Vorläufig ist es noch nicht möglich, die Form und die Koeffizienten dieses Gesetzes bestimmt und genau anzugeben. Sicher ist aber, daß die Kurve des Lichtstrahls einer flachen Hyperbel sehr nahe kommt. Sie ist eine *strenge* Hyperbel von außerordentlich großer Exzentrizität für alle Hypothesen, bei denen $\beta =$ Null ist.

III. Auch für die Relativitätstheorie wäre die Kurve eine strenge Hyperbel, aber der Einsteinsche Koeffizient $\alpha = 0{,}00816''$ ist sicher zu groß.

IV. Die relativistische Hypothese von dem angeblich im Gravitationsfelde *nichteuklidischen* Beobachtungsraum ist jedenfalls ganz überflüssig und, da die Bewegung des Merkurperihels** sie nicht mehr stützt, offenbar falsch.

Die Form der Bahnkurve begründet sich (ohne Relativitätshypothese) wie folgt: Ist die Geschwindigkeit eines Lichtquants in der Entfernung r vom Sonnenmittelpunkt gegeben durch

$$c_r = c\left(1 + \frac{a}{r} + \frac{b}{r^3}\right), \tag{14}$$

worin c die Lichtgeschwindigkeit im freien Äther für $r \to \infty$ und a und b vorläufig unbekannte Konstanten sind, so klein, daß ihr Quadrat gegen die Einheit vernachlässigt werden kann; dann ist natürlich

$$c_r^2 = c^2\left(1 + 2\frac{a}{r} + 2\frac{b}{r^3}\right).$$

Das stimmt formell mit dem Energieintegral des Newtonschen Gesetzes $v^2 = k^2\,(\text{const} + 2/r)$ überein, zu dem jedoch ein weiteres kleines Glied in $1/r^2$ hinzugefügt ist, das sich wie folgt auswirkt: Da es sich um eine Zentralbewegung handelt, darf der Ausdruck für c_r^2 zur Ermittlung der Gleichung der Bahnkurve analog wie ein solches Energieintegral behandelt werden. Eine bekannte*** Rechnung zeigt dann, daß das Lichtquant eine Kurve beschreiben muß, deren Polargleichung

$$r = \frac{p}{e \cdot \cos g\,w + 1} \tag{15}$$

* Vielleicht auch das magnetische Feld der Sonne, eine Vermutung, die ich indessen nur mit *Vorbehalt* aussprechen möchte.

** Vgl. meine Ausführungen ZS. f. Phys. **64**, 717, 1930.

*** Vgl. ZS. f. Phys. **51**, 740ff., 1928. Man wolle dort S. 751 (wie es das dortige Endergebnis bereits berücksichtigt) in Formel (29) + statt ± und in Formel (30) + statt des ersten Minuszeichens lesen.

ist. p ist der Bahnparameter, e die Exzentrizität; der Polarwinkel w wird von der positiven x-Achse an gezählt, die nach dem „Perihel" gerichtet ist. Die Periheldistanz q ist also die Entfernung, in der das zur Erde gelangende Lichtquant am Sonnenmittelpunkt vorbeigeht. Für die Konstanten e, g, p und q bestehen folgende Beziehungen:

$$p = q(1+e); \quad e = \frac{q}{a} + 1; \frac{1}{g^2} = 1 + \frac{2b}{ap} = 1 + \frac{2b}{q(q+2a)}, \tag{16}$$

worin a und b die Koeffizienten in Formel (14) sind. Die Exzentrizität der „hyperbelnahen" Kurve ($b \gtrless 0$) ist also dieselbe wie für die strenge Hyperbel. Für $b = 0$ wird $g = 1$ und die Formel (15) wird zur Polargleichung der strengen Hyperbel.

Offenbar ist die *Lichtablenkung* für den Beobachter auf der Erde

$$L = \varphi_1 + \varphi_\infty, \tag{17}$$

worin φ_1 der Winkel zwischen der y-Achse und der Kurventangente im Punkt $r = 1$ ist und φ_∞ der entsprechende Winkel für den Punkt $r \to \infty$. Denn das Lichtquant kommt von jenseits der Sonne aus einer Entfernung, die praktisch $= \infty$ gesetzt werden darf und geht diesseits der Sonne durch den Punkt $r = 1$. Wie die Rechnung in ZS. f. Phys. **51**, 740 ff. darlegt, wird deshalb in hinreichender Annäherung

$$L = 2\frac{a}{q} + \pi \cdot \frac{b}{q^2}. \tag{18}$$

Wie der Vergleich mit der Formel (9) zeigt, muß deshalb sein:

$$a = \frac{1}{2}\alpha; \quad b = \frac{\beta}{\pi}, \tag{19}$$

wobei natürlich α und β (so wie sie hier ausgedrückt worden waren) jetzt mit $\sin 1''$ multipliziert werden müssen.

Endlich kann mit dem vorstehenden auch noch das dritte, freilich durch die Beobachtungen in keiner Weise bestätigte Kriterium der Relativitätstheorie in Verbindung gebracht werden. Wie ich in der eingangs erwähnten Schrift* ausgeführt habe, läßt sich die Einsteinsche *Rotverschiebung* an der Sonnenoberfläche, nämlich

$$\Delta\lambda = \lambda \cdot \frac{k^2}{c^2 S} \tag{20}$$

* „Einsteins Relativitätstheorien und physikalische Wirklichkeit", S. 105—110; insbesondere die dortigen Formeln 133, 3 und 140, 1.

(λ Wellenlänge, S Sonnenhalbmesser in astronomischen Einheiten) statt durch den „nichteuklidischen Raum" bzw. die „schneller oder langsamer gehenden Uhren" viel ungezwungener durch eine hypothetische Lichtgeschwindigkeit

$$c_r = c\left(1 + \frac{k^2}{c^2 r}\right)$$

darstellen. Daher müßte umgekehrt der Geschwindigkeit (14)

$$c_r = c\left(1 + \frac{a}{r} + \frac{b}{r^2}\right)$$

an der Sonnenoberfläche eine Rotverschiebung von

$$\Delta\lambda = \lambda\left(\frac{a}{S} + \frac{b}{S^2}\right) \qquad (21)$$

entsprechen. Ich stelle die gewonnenen Ergebnisse bezüglich a und b [Formel (19)] zusammen, soweit sie Interesse verdienen:

Hypothese Nr.	Gemäß Formel	log a	log b	Rotverschiebung an der Sonnenoberfläche in 10^{-3} Å für Linie H_γ
1	(5)	2,1693—10	—	13,7
2	(8)	2,2552—10	—	16,8
3	(10)	2,0293—10	9,6948—20	19,9
4	(11)	2,1182—10	9,7544—20	23,6
5	(13)	2,1135—10	7,5555—20	27,6

Während die Relativitätstheorie für die Wasserstofflinie H_γ eine Verschiebung von $9{,}23 \cdot 10^{-3}$ Å verlangt, würden die hier aufgenommenen verschiedenen Hypothesen die in der letzten Spalte angeführten Verschiebungen ergeben. Ob diese Verschiebungen mit den Beobachtungen vereinbar sind, sei dahingestellt. Jedenfalls wird die Einsteinsche Verschiebung durch die Beobachtungen *nicht* bestätigt.

Hätte die Sonne statt der mittleren Dichte = 1,4109 z. B. diejenige des Osmiums (20,48), so wäre unter sonst gleichen Verhältnissen* (d. h. bei ungeänderter Sonnenmasse) ihr Halbmesser nur 0,397 mal so groß als der tatsächliche. Die Verschiebung der Linie H_γ müßte dann nach den Hypothesen 1, 2, 3, 4 der Reihe nach 34,5, 42,3, 88,1, 103,0 mal 10^{-3} Å betragen, wäre also 3,7 bis 11,2 mal so groß, als die Einsteinverschiebung an der Sonnenoberfläche sein soll. Die Hypothese 5, Formel (13), würde sogar $277 \cdot 10^{-3}$ Å, d. h. mehr als das 30fache des „Einstein-shift" auf der

* Diese könnten übrigens von Fixstern zu Fixstern sehr verschieden sein.

Sonne bedingen. Für das Anziehungsgesetz der Formel (12) gilt nämlich in genügender Näherung die der Formel (18) analoge Beziehung

$$L = 2\frac{a}{q} + \pi \cdot \frac{b_1}{q^3},$$

wobei $b_1 = \beta_1/\pi$ ist.

Wegen der offenbaren Unsicherheit der Werte von β und β_1 — es erscheint sogar nicht undenkbar, daß selbst für einen und denselben Fixstern β, vielleicht auch α zeitlich veränderlich ist, — mit anderen Worten, da wir noch nichts Sicheres über das Lichtablenkungsgesetz wissen, sind die letzten Zahlenergebnisse natürlich problematisch. Immerhin zeigen sie, wie sogar *außerordentlich starke Rotverschiebungen* — falls sie in der Tat beobachtet werden — in weit zwangloserer Weise erklärt werden können, als mit Hilfe der Zeitkoordinate und des angeblich aneuklidischen Raumes. Man wäre nicht gezwungen, zu den als Beweismittel für die Richtigkeit der Relativitätstheorie herangezogenen* ganz ungeheuerlichen *Dichten* einzelner Fixsterne zu greifen. Bekanntlich ist dem Siriusbegleiter** zuerst durch Anwendung einer (übrigens hypothetischen) Beziehung zwischen Temperatur und Oberflächenstrahlung*** eine Dichte zugeschrieben worden, die 53000- oder gar 61000mal so groß sein soll als die des Wassers, und dann ist auf diesem Wege die Relativitätstheorie erneut „bewiesen" worden. Ein vernünftiger Grund, weshalb gerade *einzelne wenige* Sterne aus eng aufeinandergepackten Atom*kernen* bestehen sollten, ist wohl niemals beizubringen. Abnorm geringe Dichten von Sternen sind dagegen ohne weiteres einleuchtend.

Ob der Siriusbegleiter tatsächlich eine Linienverschiebung besitzt, die 30mal so groß als der Einstein-shift auf der Sonne ist, steht überdies durchaus nicht fest.

Das Gesamtergebnis ist: Weder die *Lichtablenkung noch* die *Rotverschiebung* können, wie bisher gelehrt wurde, als Beweismittel für die Relativitätstheorie gelten. Da auch die Bewegung des Merkurperihels *kein* solches ist****, entbehrt die Einsteinsche Theorie offenbar jeglichen astronomischen *wirklichen* Beweises.

---

* Vgl. Einsteins Relativitätstheorien und physikalische Wirklichkeit. S. 110ff.

** Vgl. ZS. f. Phys. **41**, 743ff., 1927.

*** Vgl. auch die skeptische Beurteilung in K. Graff, Grundriß der Astrophysik 1928, S. 585.

**** Vgl. meine Ausführungen ZS. f. Phys. **64**, 717ff., 1930.

Zusatz bei der Korrektur: Der Aufsatz ZS. f. Phys. **64**, 717ff.* ist, wie ich einer geschätzten Zuschrift entnehme, vereinzelt dahin aufgefaßt worden, als hielte ich (neben dem Einfluß unregelmäßiger Erdrotation) jeden kleinen Zusatz zum Newtonschen Gesetz für völlig ausgeschlossen. Dies ist *nicht* der Fall. Vielmehr halte ich es für sehr wohl möglich, daß das Newtonsche Potential z. B. in $\frac{k^2}{r}\left(1-\frac{1}{c^2}\frac{dr^2}{dt^2}\right)$ abzuändern ist (vgl. Einstein, Relativitätstheorie und physikalische Wirklichkeit, S. 87). Dies würde für den Merkur im Jahrhundert eine Perihelstörung von 14″ bedingen, für Venus 2,6″, Erde 1,2″, Mars 0,4″. Natürlich sind kleinere Störungen durch kosmische Staubmassen, die dem genauen Newtonschen Gesetz entsprechen würden, außerdem noch möglich.

Ludwigsburg, 29. September 1930.

---

* Man wolle dort S. 718 die Formel (2) durch den Zusatz $= 6\frac{k^2}{c^2}\frac{\pi}{a(1-e^2)}$ ergänzen.

Eine elektroosmotische Theorie des elektrolytischen Gleichrichters.

Von **A. Dobiaš** in Leningrad.

(Eingegangen am 4. November 1930.)

Anläßlich der von uns* veröffentlichten Arbeit richtet Herr Professor Dr. W. J. Müller in Wien an uns ein Schreiben, in welchem er auf Grund seiner früher** erschienenen Abhandlungen die Priorität hinsichtlich der elektroosmotischen Theorie des elektrolytischen Gleichrichters für sich beansprucht.

Wir müssen unsererseits bemerken, daß unsere früheren diesbezüglichen Arbeiten, die während der Kriegszeit in wenig verbreiteten russischen Veröffentlichungen gedruckt wurden***, deutschen Gelehrten leicht unbekannt bleiben konnten.

Wir sind daher gern bereit, die Priorität der Herren W. J. Müller und C. Konopicki in der deutschen Literatur in bezug auf die elektroosmotische Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung anzuerkennen.

Ferner bedauern wir, Herrn W. J. Müller in unserer Veröffentlichung nicht zitiert zu haben. Das erklärt sich dadurch, daß zur Zeit der Absendung unserer Arbeit an die Redaktion der Zeitschrift für Physik (August 1929), uns die betreffenden Nummern der Zeitschrift für physikalische Chemie noch nicht zugänglich waren.

---

* A. Dobiaš, L. Kramp u. G. Lebedinskaja, ZS. f. Phys. **61**, 852, 1930.

** W. J. Müller u. K. Konopicky, ZS. f. phys. Chem. (A) **141**, 343; **145**, 241, 1929.

*** Mém. de l'Institut Agron. à Voronège **3**, Moskau 1918; Lehrbuch von O. Chwolson, Bd. IV, Ausgabe von 1923.

Autorenregister.

Aderhold, Hubert s. Schaefer, Clemens.

Barabás, Charlotte s. Schmid, R.

Bargmann, Valentin. Über eine Verallgemeinerung des Einsteinschen Raumtyps. S. 830.

Boer, J. H. de und Teves, M. C. Die Beeinflussung der lichtelektrischen Eigenschaften des Cäsiums durch Adsorption an Salzschichten. S. 489.

Born, M. Berichtigung. S. 718.

Bose, D. M. Die Beziehung zwischen den paramagnetischen Eigenschaften der Moleküle und ihrer chemischen Konstitution. S. 677.

Bredig, M. A. Bemerkung zu der Arbeit von W. Busse: Ausdehnung und Intensität von Debye-Linien oder Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparat-Dimensionen. S. 430.

Byk, A. Kovariante Tensorformen des Ohmschen und des Jouleschen Gesetzes. S. 517.

Chatterjee, B. D. s. Ghosh, P. N.

Chaudhuri, D. P. Ray. Die Relativitätsseparation der Spektrallinien der wasserstoffähnlichen Atome in parallelen und gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern. S. 824.

Cittert, P. H. van. Zum Einfluß der Spaltbreite auf die Intensitätsverteilung in Spektrallinien. S. 547.

Czerny, M. Messungen am Steinsalz im Ultraroten zur Prüfung der Dispersionstheorie. S. 600.

Dejmek, Joh. Zur Berechnung der Plastizitätsgrenze vielkristalliner Haufwerke aus der v. Misesschen Plastizitätsbedingung für Einkristalle. S. 139.

Didlaukis, M. Zur Einstein-Boseschen Statistik. S. 84.

Dobiaš, A. Eine elektroosmotische Theorie des elektrolytischen Gleichrichters. S. 859.

Dobretsberger, Hans. Untersuchung des Einflusses adsorbierter Gase auf den Hochfrequenzwiderstand eines Platindrahtes. S. 334.

Embirikos, Nikolaus. Über den Ramaneffekt bei kristallisierten und gelösten Sulfaten und Carbonaten. S. 266.

Farkas, D. v. s. Schmid, R.

Fedorow, N. T. und Fedorowa, V. I. Berichtigung. S. 144.

Fedorowa, V. I. s. Fedorow, N. T.

Franz, H. s. Meissner, W.

Fuchs, N. Über die Realität des „Neumannschen Dreiecks“. S. 714.

Ghosh, P. N. und Chatterjee, B. D. Eine Untersuchung der Hochfrequenzentladung. Teil II. CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. S. 102.

Gleich, G. v. Die Nebenbeweise der Relativitätstheorie. S. 848.

Graffunder, W. und Weber, R. Eine Schwebungsmethode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten. (Vorläufige Mitteilung.) S. 723.

Hanle, W. Anregungsfunktionen im Neonspektrum. S. 512.

Heisenberg, W. Die Selbstenergie des Elektrons. S. 4.

Herzberger, M. Über eine elementare Grundformel der Variationsrechnung. S. 700.

Hettich, Alfred. Piezoelektrische Versuche nach dem Prinzip der Methode von Giebe und Scheibe. S. 506.

Hylleraas, Egil A. Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H^-, He, Li^+, Be^{++} usw. S. 209.

— und Undheim, Bjarne. Numerische Berechnung der 2 S-Terme von Ortho- und Par-Helium. S. 759.

Jaumann, Johannes. Der Verlauf der Kraftlinien in Punkten mit verschwindender Feldstärke. S. 330.

Jazyna (Jacyno), Witold. Die thermodynamische Wirkung u. Gegenwirkung. S. 571.

Klarmann, M. E. Über Aktivierung und Sorption von Edelgasen durch Palladium (Argon, Neon, Helium). S. 358.

Kopfermann, H. und Ladenburg, R. Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. V. Teil. Negative Dispersion in angeregtem Neon. S. 167.

Kroebel, Werner. Sender für ultrakurze Wellen. S. 726.

Ladenburg, R. s. Kopfermann, H.

— und Levy, S. Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. VI. Teil. Kontrollversuche für den Nachweis der negativen Dispersion: Absorption, anomale Dispersion, Intensitätsverteilung und Intensität verschiedener Neonlinien. S. 189.

— und Wolfsohn, G. Zwei Bemerkungen zur Dispersion des Hg-Dampfes. S. 207.

Lanczos, C. Zur Verschiebung der Wasserstoffterme in hohen elektrischen Feldern. S. 431.

Latyscheff, G. D. und Leipunsky, A. I. Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Quecksilberatomen. S. 111.

Leipunsky, A. I. s. Latyscheff, G. D.

Levy, S. s. Ladenburg, R.

Linnik, W. Der Interferenzversuch von Lloyd mit Röntgenstrahlen. S. 107.

Manneback, C. Berichtigung zu meiner Arbeit „Die Intensität und Polarisation der von zweiatomigen Molekülen gestreuten kohärenten und inkohärenten Strahlung“. S. 574.

Mark, H. und Susich, G. v. Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. III. S. 253.

Matossi, Frank s. Schaefer, Clemens.

Meissner, A. Strukturbestimmung durch akustische Eigenschwingungen. S. 145.

— Was ist ein Isolator? S. 158.

—, W. und Franz, H. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. IX. Supraleitfähigkeit von Carbiden und Nitriden. S. 30.

Młodzianowska, H. Über die Ramanspektren einiger Isomere. S. 124.

Mönch, Günther. Vergleich zweier Verfahren zur Bestimmung von Kontaktspannungen zwischen Metallen. S. 233.

Müller, Kurt. Eine neue Methode zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft. S. 739.

Natanson, Ludwik. Die Änderungen der Intensitätsverteilung in einem Resonanzspektrum. S. 75.

Neugebauer, T. v. s. Schmid, R.

Nikolsky, K. Bemerkung über quantenmechanische Matrixgeometrie. S. 273.

Ornstein, L. S. und Rekveld, J. Über die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung. S. 719.

Paschen, F. Das Sauerstoffspektrum O I. S. 1.

Pforte, W. S. Zur Struktur der Ultrastrahlung. I. S. 92.

Picht, Johannes. Zur Phasenanomalie bei einer Kugelwelle. S. 14.

Podaschewsky, M. N. Die Spektralverteilung des inneren Photoeffekts in den plastisch deformierten NaCl-Kristallen. S. 799.

Pokrowski, G. I. Versuchsergebnisse über die Zerstreuung des Lichtes im Bereiche kleiner Winkel. S. 130.

— Ergänzung zur Arbeit: „Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration.“ S. 133.

Press, A. Die Temperaturabhängigkeit des Emissionsvermögens für die Strahlung eines schwarzen Körpers. S. 734.

Raschevsky, N. v. Sind Resonanzerscheinungen bei physikalisch-chemischen Periodizitäten möglich? S. 270.

Reichenbächer, Ernst. Die Weltfunktion in dem vereinigten Wirkungsintegral der Gravitation, Elektrizität und Materie. I. S. 564.
Rekveld, J. s. Ornstein, L. S.
Rompe, R. Beiträge zur Analyse des S_2-Spektrums. S. 404.
Rosenfeld, L. Über die Gravitationswirkungen des Lichtes. S. 589.
Rubinowicz, A. Über Intensitäten und Summenregeln in normalen Quadrupolmultipletts. S. 662.
Ruhemann, Martin. Ein kleiner Apparat zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen. S. 67.
Rumer, Georg. Zur Wellentheorie des Lichtquants. S. 244.
Rusterholz, Alexander A. Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Kupfer und Silber. S. 226.
Sandström, Arne. Röntgenspektroskopische Messungen der L-Absorption der Elemente 74 Wolfram bis 92 Uran. S. 632.
Schaefer, Clemens, Matossi, Frank und Aderhold, Hubert. Untersuchungen über den Ramaneffekt an Kristallen. S. 289.
— — — Die Polarisation der Ramanstrahlung in Kristallen. S. 319.
Schmid, R., Neugebauer, T. v., Farkas, D. v. und Barabás, Charlotte. Die Gültigkeit der Hill- und van Vleckschen Intensitätsformeln für die NOγ-Banden. S. 541.
Schnettler, Otto. Über die Beeinflussung der selektiven Reflexion der Quecksilberresonanzlinie durch Fremdgase. S. 55.
Skobelzyn, D. Die Richtungsverteilung der von gestreuten γ-Strahlen erzeugten Rückstoßstrahlen. S. 773.
Skutta, Theodor. Über die elektrische Leitfähigkeit von Stahl und Nickel bei hohen Gasdrucken. S. 385.
Söderman, Martin. Die Struktur der K-Strahlung im ultraweichen Röntgengebiet. S. 656.
Starodubrowsky, P. Berechnung der Affinität des Wasserstoffatoms zum Elektron. S. 806.
Steenbeck, M. Ein Beitrag zum Verhalten kurzer Wechselstromlichtbogen während des Stromnulldurchganges. S. 88.
Stierstadt, O. Zur Frage der Widerstandsänderung von reinstem Elektrolyteisen in longitudinalen Magnetfeldern. S. 575.
Susich, G. v. s. Mark, H.
Tamm, Ig. Eine Bemerkung zur Diracschen Theorie der Lichtzerstreuung und Dispersion. S. 705.
Teichmann, Horst. Über eine an Kupfer-Kupferoxydulzellen beobachtete Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes. S. 709.
Teves, M. C. s. Boer, J. H. de.
Turner, Louis A. Die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz und ihr Zusammenhang mit Prädissoziationserscheinungen. S. 464.
— Über die Anregung von Jodfluoreszenz mit monochromatischem Licht. S. 480.
Undheim, Bjarne s. Hylleraas, Egil A.
Vrkljan, V. S. Beitrag zu der Liouvilleschen und der Stäckelschen Integration mechanischer Probleme. S. 280.
Wataghin, G. Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie. S. 285.
Weber, R. s. Graffunder, W.
Weisskopf, V. und Wigner, E. Über die natürliche Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oszillators. S. 18.
Weizel, W. Molekülzustände des Wasserstoffs mit zwei angeregten Elektronen. S. 456.
Wigner, E. s. Weisskopf, V.
Wolff, Hans Th. Zur Frage nach der Existenz einer Abkling- oder Verweilzeit bei der Lichtemission. S. 730.
Wolfsohn, G. s. Ladenburg, R.
Zahradníček, Josef. Zur Metallreflexion. S. 814.

Namenregister für Band 61 bis 65.

Aderhold, Hubert s. Schaefer, Clemens **64**, 34; **65**, 289, 319.

Ageew, N. und Sachs, G. Röntgenographische Bestimmung der Löslichkeit von Kupfer in Silber **63**, 293.

Akulov, N. S. Beweis der Unmöglichkeit spontaner Magnetisierung. Eine Bemerkung zur Weiss-Heisenbergschen Theorie **64**, 559.

— Über die Natur der Remanenz und der Hysteresisverluste **64**, 817.

Alexandrow, W. Über eine neue Form der quasi-elektromagnetischen Gleichungen der Wellenmechanik **64**, 135.

Ambarzumian, V. Zur Theorie der Absorptionslinien in Sternatmosphären **61**, 151.

— und Iwanenko, D. Zur Frage nach Vermeidung der unendlichen Selbstrückwirkung des Elektrons **64**, 563.

Anderson, Wilhelm. Polarisation, Lichtzerstreuung, Photoeffekt und Comptoneffekt vom Standpunkt der „Kraftröhrentheorie" der Lichtquanten **61**, 566.

— Erwiderung auf die „Bemerkung des Herrn K. Schaposchnikow **62**, 719.

Arkel, A. E. und Ploos van Amstel, J. J. A. Verhinderung des Kristallwachstums durch schwache Deformation **62**, 43.

— — Rekristallisation von gedehnten Zinneinkristallen **62**, 46.

Arzibyschew, S. und Juschakow, W. J. U. Veränderung des Widerstandes von Nickeldraht beim Spannen mit gleichzeitiger Erwärmung **64**, 405.

Atkinson, R. d'E. Über Resonanz und Dämpfung in der Theorie des Atomkerns **64**, 507.

Backhaus, H. Über die Schwingungsformen von Geigenkörpern **62**, 143.

Bakker, C. J. und Bruin, T. L. de. Der Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums (Ar II). II. **64**, 32.

Banow, A. W. Über die Auslöschung der Fluoreszenz flüssiger Farbstofflösungen durch Elektrolyte **64**, 121.

Barabás, Charlotte s. Schmid, R. **65**, 541.

Bargmann, Valentin. Über eine Verallgemeinerung des Einsteinschen Raumtyps **65**, 830.

Bartels, Hans und Noack, Herbert. Zur Theorie der Streuung langsamer Elektronen in Gasen und deren Anwendung auf die experimentelle Methodik **64**, 465.

Basu, K. Relativistische Mechanik in der Fermi-Diracschen Statistik und die magnetische Suszeptibilität der Gase bei hohen Temperaturen **62**, 279.

— Eigenwertproblem für einen Elektronendipol im Atomfeld **63**, 304.

— Anwendung der Methode der unendlichen Determinanten zur Berechnung der Eigenwerte im Falle des Stark-effekts **64**, 708.

Beattie, James A. und Bridgeman, Oscar C. Eine neue Zustandsgleichung für Flüssigkeiten. V. Werte der Konstanten für 14 Gase in Amagatschen und Berliner Einheiten **62**, 95.

Beck, Guido. Zur Systematik der Isotopen. III. **61**, 615.

— Über die Streuung von Teilchen durch Kraftfelder **62**, 331.

— Zur Theorie der Atomzertrümmerung. **64**, 22.

Becker, R. Zur Theorie der Magnetisierungskurve. (1. Mitteilung.) **62**, 253.

— und Kersten, M. Die Magnetisierung von Nickeldraht unter starkem Zug.

(Zweite Mitteilung zur Theorie der Magnetisierungskurve.) **64**, 660.

Beeck, Otto. Über den Einfluß der Blendengröße auf den Absolutwert von Wirkungsquerschnittsmessungen **61**, 251; Berichtigung S. 726. Bemerkung dazu **64**, 727.

Beran, O. und Quittner, F. Die Feldstärkenabhängigkeit von Gegenspannungen und wahren Leitvermögen in Ionenkristallen **64**, 760.

Beuthe, H. und Grosse, A. v. Die *L*-Serie des Elements 91-Protactinium **61**, 170.

Biswas, B. N. Über die Anwendung der Karschen Theorie der intermittierenden Wirkung auf Bandenspektren im Ultrarot **62**, 852.

Blank, F. Über die Kohäsionsgrenzen des Steinsalzkristalls **61**, 727.

Blaton, J. Über die Intensitäten der Multipollinien in der Balmerserie **61**, 263.

Bleeker, W. Über das Intensitätsverhältnis der Resonanz- und Interkombinationslinie von Ca **63**, 760.

Bloch, Eugène s. Bloch, Léon **61**, 873.

—, F. Zur Theorie des Ferromagnetismus **61**, 206.

—, Léon und Eugène. Ausmessung des Funkenspektrums des Jods **61**, 873.

Boas, W. und Schmid, E. Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität **61**, 767.

Boegehold, H. und Herzberger, M. Die optische Abbildung eines endlichen Ebenenstückes durch eine Umdrehungsfolge **61**, 15.

Böhm, J. s. Hevesy, G. v. **63**, 74.

Boer, J. H. de und Teves, M. C. Die Beeinflussung der lichtelektrischen Eigenschaften des Cäsiums durch Adsorption an Salzschichten **65**, 489.

Bollert, Karl. Der Zusammenhang der Diracschen und der Maxwellschen Gleichungen **61**, 368.

Bormuth, Carl s. Schaefer, Clemens **62**, 508.

Born, Max. Zur Quantentheorie der chemischen Kräfte **64**, 729; Berichtigung **65**, 718.

Bose, D. M. Die Beziehung zwischen den paramagnetischen Eigenschaften der Moleküle und ihrer chemischen Konstitution **65**, 677.

Bothe, W. Zertrümmerungsversuche an Bor mit Po-α-Strahlen **63**, 381.

Braunbek, Werner. Die Moseleydiagramme der Ionisierungsspannungen der leichten Atome und Ionen **63**, 20.

— Berechnung der Röntgen-K-Terme der leichtesten Elemente und der Edelgase aus optischen Ionisierungsspannungen **63**, 154; Berichtigung S. 718.

Bredig, M. A. Bemerkung zu der Arbeit von W. Busse: Ausdehnung und Intensität von Debye-Linien oder Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparatdimensionen **65**, 430.

Bridgeman, Oscar C. s. Beattie, James A. **62**, 102.

Brill, Rudolf. Intensitätsmessungen der diffusen Röntgenstrahlung bei gestörten KCl-Kristallen **61**, 454.

Brodersen, P. H. Ausbau der c_p/c_v-Bestimmungen nach Rüchardt und Rinkel zu einer Präzisionsmethode **62**, 180.

Brüche, E., unter Mitarbeit von W. Ende. Fadenförmige, sichtbare Elektronenstrahlen **64**, 186.

Bruin, T. L. de. Über das Funkenspektrum des Argons. III. **61**, 307.

— s. Bakker, C. J. **62**, 32.

Brzozowska, Jadwiga. Über die Struktur der Bande von $\lambda = 2482{,}07$ bis $\lambda = 2476{,}06$ Å im Hg-Spektrum **63**, 577.

Büssem, Wilhelm, Gross, Friedrich und Herrmann, Karl. Über die Struktur dünner Wismutschichten. **64**, 537.

Burger, H. C. s. Ornstein, L. S. **62**, 636.

Busse, W. Ausdehnung und Intensität von Debyelinien oder Ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparat-Dimensionen **63**, 227.

Butkow, K. Photoeffekt an Ionen in Lösungen **62**, 71.

Byk, A. Kovariante Tensorformen des Ohmschen und des Jouleschen Gesetzes **65**, 517.

Carrelli, Antonio. Der elektronische Ramaneffekt **61**, 632.
Chatterjee, B. D. Über eine Untersuchung der Hochfrequenzentladung. Teil I: Luft, Stickstoff und Sauerstoff **62**, 712.
— s. Ghosh, P. N. **65**, 102.
Chaudhuri, D. P. Ray. Die Relativitätsseparation der Spektrallinien der wasserstoffähnlichen Atome in parallelen und gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern **65**, 824.
Childs, W. H. J. und Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. II. Intensitätsmessungen **64**, 162.
Cittert, P. H. van. Zum Einfluß der Spaltbreite auf die Intensitätsverteilung in Spektrallinien **65**, 547.
Coehn, Alfred und Specht, Werner. Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen. I. Nachweis durch Potentialmessungen **62**, 1.
Cordes, H. und Sponer, H. Die Molekülabsorption des Chlors, Broms, Jodchlorids und Jodbromids im äußersten Ultraviolett. (Erste Mitteilung.) **63**, 334.
Coster, D., Knol, K. S. und Prins, J. A. Unterschiede in der Intensität der Röntgenstrahlenreflexion an den beiden 111-Flächen der Zinkblende **63**, 345.
Czerny, M. Messungen am Steinsalz im Ultraroten zur Prüfung der Dispersionstheorie **65**, 600.
— u. Plettig, V. Über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern. II. **63**, 590.
— und Turner, A. F. Über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern **61**, 792.
Däumichen, S. Eine Neuberechnung der Rotationswärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen **62**, 414.
Dallwitz-Wegner, Richard v. Die Atmosphäre und der Samazustand. **64**, 439.
Danilow, V. Über den Virialsatz in der relativistischen Gastheorie **63**, 692.
Das, Panchanon. Über Raman- und Resonanzstrahlung **63**, 224.
Dawidenkow, N. Zur Frage der sprungartigen Deformation **61**, 46.
Dehlinger, U. und Graf, L. Über Umwandlungen von festen Metallphasen. I. Die tetragonale Gold-Kupferlegierung AuCu **64**, 359.
Dejmek, Joh. Zur Berechnung der Plastizitätsgrenze vielkristalliner Haufwerke aus der v. Misesschen Plastizitätsbedingung für Einkristalle **65**, 139.
Didlaukis, M. Zur Einstein-Boseschen Statistik **65**, 84.
Dieke, G. H. und Lochte-Holtgreven, W. Über einige Banden des Kohlenstoffmoleküls **62**, 767.
Dienenthal, H. s. Sauerwald, F. **61**, 153.
Dillon, G. J. Die Anwendung des Kerreffekts zur Untersuchung der Verteilung des elektrischen Feldes in Dielektriken und die Bestimmung einiger Kerrkonstanten **61**, 386.
Dobias, A. Eine elektroosmotische Theorie des elektrolytischen Gleichrichters **65**, 859.
—, Kramp, L. und Lebedinskaja, O. Eine elektroosmotische Theorie des elektrolytischen Gleichrichters **61**, 852.
Dobretsberger, Hans. Untersuchung des Einflusses adsorbierter Gase auf den Hochfrequenzwiderstand eines Platindrahtes **65**, 334.
Dobrowolska, H. s. Herszfinkiel, H. **62**, 432.
Doerffler, Heinz. Biegungs- und Transversalschwingungen piezoelektrisch angeregter Quarzplatten **63**, 30.
Dorfman, J. Zur Frage über die magnetischen Momente der Atomkerne **62**, 90.
Druyvesteyn, M. J. Das Auftreten der Neon-Funkenlinien im negativen Glimmlicht **62**, 764.
— Der Niedervoltbogen **64**, 781.
Eberhard, O. v. Bemerkungen zu vorstehenden Ausführungen des Herrn Hänert **62**, 430.
— Nachtrag zu meiner Arbeit: Kritische Untersuchung der in der Literatur zu findenden Formeln für die Störung der Geschoßbewegung im Vakuum durch die Erdrotation **63**, 865.
Eckstein, L. und Freeman, Ira M. Das Spektrum explodierender Lithiumdrähte **64**, 547.

Edlén, Bengt und Ericson †, Algot. Lithiumähnliche Spektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, C IV, N V und O VI **64**, 64.

Ekefors, Erik. Das Bogenspektrum von Stickstoff **63**, 437.

Embirikos, Nikolaus. Über den Ramaneffekt bei kristallisierten und gelösten Sulfaten und Carbonaten **65**, 266.

Ende, W. s. Brüche, E. **64**, 186.

Epstein, Z. A. Zur Theorie des Supraleitvermögens der Elemente. I. Über eine thermo-elastische Charakteristik der Supraleiter **62**, 401.

— Dasselbe. II. Über eine Grundvorstellung von der Entstehungsweise der Supraleitung **63**, 640.

Ericson †, Algot s. Edlén, Bengt **64**, 64.

Estermann, I. und Stern, O. Beugung von Molekularstrahlen **61**, 95.

Eulitz, Werner. Ein einfaches graphisches Verfahren zur Auswertung von Debye-Scherrer-Diagrammen **64**, 452.

Eymers, Johanna G. Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Quecksilberhydrids. II. **63**, 396.

Faessler, A. s. Hevesy, G. v. **63**, 74.

Fagerberg, Sven. Fokale Eigenschaften der optischen Beugungsgitter und Einfluß der Gitterfehler auf die Meßgenauigkeit im ultraweichen Röntgengebiet bei Verwendung von ebenen Gittern **62**, 457.

Fahrenhorst, W. u. Schmid, E. Über die Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität. II. **64**, 845.

Farkas, D. v. s. Schmid, R. **64**, 84; **65**, 541.

Fedorow, N. T. und Fedorowa, V. I. Beitrag zur Kinetik der künstlichen Protanopie **62**, 834; Berichtigung **65**, 144.

Fedorowa, V. I. s. Fedorow, N. T. **62**, 834; **65**, 144.

Fesefeldt, H. Der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidkristalle **64**, 623.

— Weitere Absorptionsspektra chemisch einfacher Halogenidkristalle **64**, 741.

Finkelnburg, W. Zur Frage der Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums **62**, 624.

Finkelnburg, W., Lau, E. und Reichenheim, O. Eine Methode zur Messung von Anregungsspannungen von Spektrallinien und ihre Anwendung auf das Viellinienspektrum des Wasserstoffs **61**, 782.

Finkelstein, B. N. Die Ionisierungsspannungen von Atomkonfigurationen mit zwei Elektronen **61**, 234.

Fleischer, R. und Teichmann, H. Die Erhöhung des lichtelektrischen Effektes von Kalium durch Wasserstoff **61**, 227.

Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems **61**, 126.

— „Selfconsistent field" mit Austausch für Natrium **62**, 795.

— Bemerkung zum Virialsatz **63**, 855.

Forró, Magdalene u. Patai, Emerich. Messungen von Kontaktpotentialen einiger Metalle **63**, 444.

Fränz, H. Zertrümmerungsversuche an Bor mit α-Strahlen von RaC' **63**, 370; Berichtigung **64**, 859.

Frank, N. H. Zur Theorie der galvanomagnetischen, thermomagnetischen und thermoelektrischen Erscheinungen in Metallen **63**, 596.

— Über die metallische Widerstandsänderung in starken Magnetfeldern **64**, 650.

—, Philipp und Glaser, Walter. Die statistische Mechanik Boltzmanns als Näherung der Wellenmechanik **61**, 640.

Franz, H. s. Meissner, W. **63**, 558; **65**, 30.

Freeman, Ira M. s. Eckstein, L. **64**, 547.

Frenkel, J. Über die Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen **62**, 49.

Fridrichson, J. Über die Resonanzstrahlung des Mangandampfes **64**, 43.

Frisch, R. Zur Drehimpulsbilanz bei Lichtemissionsvorgängen **61**, 626.

—, S. Über das Funkenspektrum des Neon (Ne_{II}) **64**, 499.

Fuchs, N. Über die Realität des „Neumannschen Dreiecks" **65**, 714.

—, Otto. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger organischer Dämpfe **63**, 824.

Fujioka, Y. Intensitäten in He_2-Banden bei Entkopplung des Elektronenbahnimpulses **63**, 175.
— s. Kronig, R. de L. **63**, 168.
Ganguli, A. Bemerkung zur Adsorptionstheorie von Sexl **64**, 81.
— s. Kar, K. C. **61**, 411; **62**, 510.
Gebauer, R. und Rausch v. Traubenberg, H. Über den Starkeffekt dritter Ordnung bei den Serienlinien $H\beta$ und $H\gamma$ des Wasserstoffs **62**, 289.
Gentile, G. Wechselwirkung zwischen einem H- und einem He-Atom und zwischen zwei He-Atomen **63**, 795.
Gerlach, Walther. Über das magnetische Charakteristikum des Eisenkristalls **64**, 502.
Ghosh, M. s. Kar, K. C. **61**, 525.
—, P. N. und Chatterjee, B. D. Eine Untersuchung der Hochfrequenzentladung. Teil II. CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 **65**, 102.
Glaser, Walter. Korrespondenzprinzip und Schrödingersche Wellenfunktion **61**, 644.
— Zur Theorie der adiabatischen Invarianten **64**, 214.
— s. Frank, Philipp **61**, 640.
Gleich, G. v. Noch einige Bemerkungen zum Michelsonversuch **61**, 291.
— Der Hauptbeweis für die allgemeine Relativitätstheorie **64**, 717.
— Die Nebenbeweise der Relativitätstheorie **65**, 848.
Graf, L. s. Dehlinger, U. **64**, 359.
Graffunder, W. und Weber, R. Eine Schwebungsmethode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten **65**, 723.
Gross, E. Über Änderung der Wellenlänge bei Lichtzerstreuung in Kristallen **63**, 685.
—, Friedrich. Über die Widerstandsänderung von dünnen Wismutschichten im Magnetfeld **64**, 520.
— s. Büssem, Wilhelm **64**, 537.
Grosse, A. v. s. Beuthe, H. **61**, 170.
Güntherschulze, A. Die behinderte Glimmentladung **61**, 1; II. **61**, 581.
— Die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen bei geringen Gasdrucken **62**, 600.
Güntherschulze, A. Messungen am Langmuirschen Dunkelraum **62**, 619.
— und Meyer, Konrad. Kathodenzerstäubung bei sehr geringen Gasdrucken **62**, 607.
Güttinger, P. Über die Hyperfeinstruktur des Li II-Spektrums **64**, 749.
Guillemin jr., Viktor und Zener, Clarence. Über eine einfache Eigenfunktion für den Grundzustand des Li-Atoms und der Ionen mit drei Elektronen **61**, 199.
Hänert, L. Die Änderung der Geschoßbahn infolge der Erdrotation **62**, 419.
Hanle, W. Anregungsfunktionen im Neonspektrum **65**, 512.
Hedfeld, K. und Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. I. Bandenanalyse **64**, 153.
Heimstädt, Oskar. Über das Relativitätsprinzip der klassischen Optik **61**, 667.
Heisenberg, W. Die Selbstenergie des Elektrons **65**, 4.
Hengstenberg, J. und Mark, H. Röntgenographische Intensitätsmessungen an gestörten Gittern **61**, 435.
Herrmann, Karl s. Büssem, Wilhelm **64**, 537.
Herszfinkiel, H. u. Dobrowolska, H. Zu Herrn G. I. Pokrowskis Arbeiten: „Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration" und „Über das Herausschleudern von α-Teilchen aus Atomkernen radioaktiver Stoffe durch kurzwellige Strahlung" **62**, 432.
Herzberg, Gerhard. Zur Deutung der diffusen Molekülspektren (Prädissoziation) **61**, 604.
Herzberger, M. Über eine elementare Grundformel der Variationsrechnung **65**, 700.
— s. Boegehold, H. **61**, 15.
Hettich, Alfred. Piezoelektrische Versuche nach dem Prinzip der Methode von Giebe und Scheibe **65**, 506.
Hevesy, G. v., Böhm, J. und Faessler, A. Quantitative röntgenspektroskopische Analyse mit Sekundärstrahlen **63**, 74.

Heyse, Günther. Kohäsionseigenschaften von Calciumchloridkristallen **63**, 138.
Hilsch, R. und Pohl, R. W. Zur Photochemie der Alkali- und Silberhalogenidkristalle **64**, 606.
Hirsch, M. Über die Möglichkeit der Frage nach einer Äquivalenz zwischen elektrischen Feldern und Zentrifugalfeldern, zwischen magnetischen Feldern und Coriolisfeldern **62**, 640.
Hochberg, Boris u. Walther, Anton. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit an Chlornatriumkristallen **64**, 392.
Honda, Kotarô. Über die ferromagnetischen Theorien von P. Weiss und W. Heisenberg **63**, 141.
Hori, Takeo. Über das Bandenspektrum des ionisierten Quecksilberhydrids **61**, 481.
— Das Absorptionsspektrum des Natriumhydrids **62**, 352.
Hund, F. Zur Deutung der Molekelspektren. V. Die angeregten Elektronenterme von Molekeln mit zwei gleichen Kernen (H_2, He_2, Li_2, N_2^+, N_2 ...) **63**, 719.
Hylleraas, Egil A. Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach der Wellenmechanik" **63**, 291.
— Wellenmechanische Berechnung der Gitterenergie und der Gitterkonstante des Lithiumhydrids **63**, 771.
— Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H^-, He, Li^+, Be^{++} usw. **65**, 209.
— und Undheim, Bjarne. Numerische Berechnung der 2 *S*-Terme von Ortho- und Par-Helium **65**, 759.
Infeld, Leopold. Kausalgesetz und Quantenmechanik. II. **61**, 703.
Inge, Lydia u. Walther, Alexander. Elektrische Entladungen in Kristallen **64**, 830.
Iwanenko, D. s. Ambarzumian, V. **64**, 563.
— und Nikolsky, K. Über den Zusammenhang zwischen den Cauchy-Riemannschen und Diracschen Differentialgleichungen **63**, 129.
Jakowlew, K. P. Über die Absorption der Kanalstrahlen durch feste Körper **63**, 114.
— Zur Frage nach der Trennung der Isotopen **64**, 378.
Jaumann, Johannes. Der Verlauf der Kraftlinien in Punkten mit verschwindender Feldstärke **65**, 330.
Jazyna (Jacyno), Witold. Beliebige und polytropische Zustandsänderungen **62**, 842.
— Über die Zwitternatur der Molekularbewegung. II. **62**, 846.
— Die Irreversibilitätsberechnung. III. **64**, 856.
— Die thermodynamische Wirkung und Gegenwirkung **65**, 571.
Joffé, A. Ist die elektrische Leitfähigkeit durch die Unregelmäßigkeiten des Kristallbaues beeinflußt? **62**, 730.
Juschakow, W. J. U. s. Arzibyschew, S. **64**, 405.
Kallmann, H. und Rosen, B. Über die Elementarvorgänge bei Ionen- und Elektronenstoß **61**, 61.
— — Über die Ionisierungsspannung von CN- und C_2-Molekülen **61**, 332.
— — Elektronenaustausch langsamer Ionen. II. **64**, 806.
Kar, K. C. Über eine weitere Ausdehnung der Kar-Mukherjeeschen verallgemeinerten Statistik **61**, 675.
— Die Wellenstatistik **64**, 75.
— und Ganguli, A. Über die Theorie der elektrischen Adsorption **61**, 411.
— — Anwendung der verallgemeinerten Statistik auf thermische Ionisation **62**, 510.
— und Ghosh, M. Anwendung der Theorie der intermittierenden Wirkung auf die durch einen harten Hammer angeschlagene Klaviersaite **61**, 525.
—, S. C. Das Virial der Lorentzkräfte und der Strahlungsdruck **64**, 292.
Kasarnowsky, J. Gitterenergien und Kompressibilitäten der Alkalihydride **61**, 236.
Katalinić, Marin. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Durch Johnsen-Rahbekschen Effekt erzeugte Schwingungen an Quecksilbertropfen" **62**, 584.

Kellner, G. W. Zwei Bemerkungen zu meiner Arbeit „Die Kausalität in der Quantenmechanik. II." **64**, 147.
— Die Kausalität in der Physik **64**, 568.
Kerris, Wolfram. Ausmessung des Funkenspektrums des Jods **61**, 874.
Kersten, M. s. Becker, R. **64**, 660.
Kichlu, P. K. Das erste Funkenspektrum des Xenons **64**, 697.
Klarmann, M. E. Über Aktivierung und Sorption von Edelgasen durch Palladium (Argon, Neon, Helium) **65**, 358.
Klein, Emil. Die optischen Erscheinungen vom Standpunkt der extremen Lichtquantentheorie **64**, 431.
Kleman, R. D. Mögliche Elektroneneigenschaften **63**, 859.
Klingelfuss, Fr. Die Funkenspannung bei Drucken $p < 760$ mm Hg und das Minimumpotential unter Berücksichtigung der Elektrodenfunktion dargestellt (Vierter Nachtrag) **62**, 569.
Knol, K. S. s. Coster, D. **63**, 345.
Koczkás, Julius v. Die ultraviolette Absorption der anorganischen Salzlösungen. II. Die Absorption der Erdalkalihalogenide **61**, 545.
König, Theodora s. Schmid, R. **64**, 84.
Kondratjew, V. Die Träger einiger Flammenspektren **63**, 322.
Kopfermann, H. und Ladenburg, R. Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. V. Teil. Negative Dispersion in angeregtem Neon **65**, 167.
— und Schweitzer, H. Über ein Bandensystem des zweiatomigen Kohledampfes **61**, 87.
Kothari, Daulat Singh s. Majumdar, Rames **61**, 712; **62**, 142.
— und Majumdar, Rames. Eine verallgemeinerte Form der Zellenstatistik **61**, 538.
Kramp, L. s. Dobias, A. **61**, 852.
Kroebel, W. Zum Problem der Schwingungserzeugung in Elektronenröhren mit positivem Gitter **61**, 239.
— Sender für ultrakurze Wellen **65**, 726.
Kronenberger, Adam. Über die Absorption und Lumineszenz von Benzol und Benzolderivaten bei —259° **63**, 494.
Kronig, R. de L. Über den spontanen Zerfall zweiatomiger Moleküle **62**, 300.
— und Fujioka, Y. Intensitäten in den Spektren zweiatomiger Moleküle bei Entkopplung des Elektronenbahnimpulses **63**, 168.
Kudar, J. Die β-Strahlung und das Energieprinzip **64**, 402.
Kuhn, Heinrich. Das Verhalten hochangeregter Atome in elektrischen Feldern **61**, 805.
— Über die Deutung eines Typus von diffusen Bandenspektren **63**, 458.
Kurdjumow, G. und Sachs, G. Walz- und Rekristallisationstextur von Eisenblech **62**, 592.
— — Über den Mechanismus der Stahlhärtung **64**, 325.
Kyropoulos, S. Dielektrizitätskonstanten regulärer Kristalle **63**, 849.
Laar, J. J. van. Einiges über die Zustandsgleichung fester Körper bei höheren Temperaturen und über die Größe $\gamma = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \times \frac{v}{R}$ **62**, 77.
Ladenburg, Rudolf s. Kopfermann, H. **65**, 167.
— und Levy, S. Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. VI. Teil: Kontrollversuche für den Nachweis der negativen Dispersion **65**, 189.
— und Wolfsohn, Günther. Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. I. Über die Dispersion des Quecksilberdampfes im Ultraviolett **63**, 616.
— — Zwei Bemerkungen zur Dispersion des Hg-Dampfes **65**, 207.
Lagunoff, B. Über eine Erweiterung der Gleichungen des elektromagnetischen Feldes **64**, 425.
Lanczos, Cornel. Zur Theorie des Starkeffekts in hohen Feldern **62**, 518.
— Zur Verschiebung der Wasserstoffterme in hohen elektrischen Feldern **65**, 431.
Landau, L. Diamagnetismus der Kristalle **64**, 629.
— und Peierls, R. Quantenelektrodynamik im Konfigurationsraum **62**, 188.

Latyscheff, G. D. und Leipunsky, A. I. Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Quecksilberatomen **65**, 111.
Lau, Ernst. Multiplex-Interferenzspektroskop **63**, 313.
— s. Finkelnburg, W. **61**, 782.
Lauster, F. Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums. (Entgegnung zur gleichlautenden Bemerkung von H. J. Seemann.) **61**, 578.
Lasareff, Wladimir. Über Stoßverbreiterung in den Rotationsschwingungsspektren von Gasen **64**, 598.
Lebedinskaja, O. s. Dobiaš, A. **61**, 852.
Leipunsky, A. I. s. Latyscheff, G. D. **65**, 111.
Leiss, Carl. Neue universelle Aufnahmekammer für Strukturuntersuchungen **61**, 663; Berichtigung **62**, 288.
— Über einen verbesserten Quarzspektrographen **63**, 287.
Leiste, Ernst. Über die elektrische Oberflächenleitfähigkeit von Preßbernstein **62**, 646.
Leontowitsch, M. Zur Theorie der Polarisation der Kombinationsstreuung in Kristallen **61**, 548.
Lessheim, H. und Samuel, R. Zur Systematik der Bindungstypen zweiatomiger Moleküle **62**, 208.
Levy, S. s. Ladenburg, R. **65**, 189.
Liebmann, Gerhard. Die Temperaturstrahlung der ungefärbten Oxyde im Sichtbaren **63**, 404.
Lindeman, H. s. Ornstein, L. S. **63**, 8.
Lindh, Axel E. Zur Kenntnis des *K*-Röntgenabsorptionsspektrums der Elemente Ni, Cu und Zn **63**, 106.
Linnik, W. Über eine Abänderung der Drehkristallmethode zur Untersuchung der Kristallstruktur mit Röntgenstrahlen **61**, 220.
— Eine Vorrichtung zur Betrachtung von Spektrogrammen **61**, 700.
— Der Interferenzversuch von Lloyd mit Röntgenstrahlen **65**, 107.
Lochte-Holtgreven, W. Temperaturbestimmung in Entladungsröhren aus Intensitätsmessungen in Bandenspektren **64**, 443.
Lochte-Holtgreven, W. s. Dieke, G. H. **62**, 767.
London, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte **63**, 245.
Madelung, E. Geschehen, Beobachten und Messen im Formalismus der Wellenmechanik **62**, 721.
Magnusson, T. s. Siegbahn, Manne **62**, 435.
Majumdar, Rames s. Kothari, Daulat Singh **61**, 538.
— — Thermische Ionisation und Entartung **61**, 712; Berichtigung **62**, 142.
Manneback, C. Die Intensität und Polarisation der von zweiatomigen Molekülen gestreuten kohärenten und inkohärenten Strahlung **62**, 224; Berichtigung **65**, 574.
Margenau, H. Zur Theorie der Molekularkräfte bei Dipolgasen **64**, 584.
Mark, H. s. Hengstenberg, J. **61**, 435.
— und Susich, G. v. Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. III. **65**, 253.
Martens, F. F. Über eine neue Form des Jaminschen Interferenzrefraktometer **61**, 363.
Matossi, F. (Nach Versuchen von H. Aderhold.) Polarisation der Ramanstrahlung und Kristallstruktur **64**, 34.
— s. Schaefer, Clemens **65**, 289, 319.
Mayer, Joseph, E. Messung der Elektronenaffinität des Jods **61**, 798.
Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. III. Die Eigenfrequenzen einfacher symmetrischer Moleküle **64**, 173.
— s. Childs, W. H. J. **64**, 162.
— s. Hedfeld, K. **64**, 153.
— und Wurm, K. Das Atomgewicht des Sauerstoffisotops O^{18} **61**, 37.
Meissner, A. Strukturbestimmung durch akustische Eigenschwingungen **65**, 145.
— Was ist ein Isolator? **65**, 158.
—, W. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VII. Die Übergangskurven zur Supraleitfähigkeit für Tantal und Thorium **61**, 191.
— Messungen mit flüssigem Helium. X. Elektrischer Widerstand einiger Legierungen **64**, 581.

Meissner, W. und Franz, H. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VIII. Supraleitfähigkeit von Niobium **63**, 558.

— — Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. IX. Supraleitfähigkeit von Carbiden und Nitriden **65**, 30.

Mennicke, Ulrichfritz. Über die Breite von Spektrallinien bei Elektronenstoßanregung **63**, 584.

Meyer, Konrad s. Güntherschulze, A. **62**, 607.

Meyeren, Wilhelm von. Über die Lichtemission einiger Tl-haltiger Alkalihalogenidphosphore **61**, 321.

Minkowski, R. Bemerkungen über den Einfluß der Selbstabsorption auf Intensitätsmessungen von Spektrallinien. **63**, 188.

— und Mühlenbruch, W. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in den beiden ersten Dubletts der Hauptserie des Cäsiums **63**, 198.

Młodzianowska, H. Über die Ramanspektren einiger Isomere **65**, 124.

Model, Alfred. Einige Bemerkungen zum Michelsonversuch **61**, 290.

Møller, Christian. Zur Theorie der anomalen Zerstreuung von α-Teilchen beim Durchgang durch leichtere Elemente **62**, 54.

Mönch, Günther. Vergleich zweier Verfahren zur Bestimmung von Kontaktspannungen zwischen Metallen **65**, 233.

Moraczewska, Maria. Über das Absorptionsspektrum des Se-Dampfes **62**, 270.

Mrozowski, S. Über die Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe **62**, 314.

Mühlenbruch, W. s. Minkowski, R. **63**, 198.

Müller, Hans und Waetzmann, E. Absolute Geschwindigkeitsmessungen mit Hitzdrähten in stehenden Schallwellen **62**, 167.

—, Kurt. Eine neue Methode zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft **65**, 739.

Mukherjee, H. Ein Wechselstromgalvanometer **64**, 286.

Mukherjee, K. K. Bemerkung zur verallgemeinerten Statistik **62**, 855.

Mukherji, B. C. Durch Hochfrequenzentladung erregte Bandenspektren des Stickstoffs **64**, 698.

Narayan, A. L. s. Rao, A. S. **61**, 149.

Natanson, Ludwik. Die Änderungen der Intensitätsverteilung in einem Resonanzspektrum **65**, 75.

Neugebauer, T. v. s. Schmid, R. **65**, 541.

Neumann, Edel-Agathe. Über die Absorption der Resonanzlinie im Quecksilberdampf bei Zumischung von Fremdgasen **62**, 368.

Nikolsky, K. Das Oszillatorproblem nach der Diracschen Theorie **62**, 677.

— Bemerkung über quantenmechanische Matrixgeometrie **65**, 273.

—, s. Iwanenko, D. **63**, 129.

Noack, Herbert s. Bartels, Hans **64**, 465.

Norinder, H. Ein besonderer Typus des Kathodenoszillographen **63**, 672.

Ohshima, K. und Sachs, G. Röntgenuntersuchungen an der Legierung AuCu **63**, 210.

Ornstein, L. S. und Burger, H. C. Intensitätsverhältnis von Balmer- und Paschenlinien **62**, 636.

— und Lindeman, H. Die Intensitäten der Balmerlinien als Funktion der Anregungsbedingungen **63**, 8.

— und Rekveld, J. Über die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung **61**, 593; **65**, 719.

— und Vermeulen, D. Intensitätsmessungen im Kupferbogen **64**, 657.

Paschen, F. Das Sauerstoffspektrum O I **65**, 1.

Patai, Emerich s. Forró, Magdalene **63**, 444.

Peierls, R. s. Landau, L. **62**, 188.

Penning, F. M. und Veenemans, C. F. Über die Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Atomen **62**, 746.

Pforte, W. S. Zur Struktur der Ultrastrahlung. I. **65**, 92.

Picht, Johannes. Zur Phasenanomalie bei einer Kugelwelle **65**, 14.

Pieńkowski, S. Über die Strukturen von Zellulosefasern des Holzes **63**, 610.

Plettig, V. s. Czerny, M. **63**, 590.
Ploos van Amstel, J. J. A. s. Arkel, A. E. van **62**, 43, 46.
Podaschewsky, M. N. Die Spektralverteilung des inneren Photoeffekts in den plastisch deformierten NaCl-Kristallen **65**, 799.
Pohl, R. W. s. Hilsch, R. **64**, 606.
Pokrowski, G. I. Über eine mögliche Wirkung kurzwelliger Strahlung auf Atomkerne **63**, 561.
— Versuchsergebnisse über die Zerstreuung des Lichtes im Bereiche kleiner Winkel **65**, 130.
— Ergänzung zur Arbeit: „Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration" **65**, 133.
Pose, H. Über die diskreten Reichweitengruppen der H-Teilchen aus Aluminium. I. Abhängigkeit der Ausbeute und Energie der H-Teilchen von der Primärenergie **64**, 1.
Press, A. Die Temperaturabhängigkeit des Emissionsvermögens für die Strahlung eines schwarzen Körpers **65**, 734.
Pringsheim, Peter und Schlivitch, S. Über die Fluoreszenz von Praseodym- und Neodymglas **61**, 297.
Prins, J. A. Die Reflexion von Röntgenstrahlen an absorbierenden idealen Kristallen **63**, 477.
— s. Coster, D. **63**, 345.
Przeborski, A. Über die Struktur der Absorptionsbanden des Tellurs. **63**, 280.
Quittner, F. s. Beran, O. **64**, 760.
Rajewsky, B. Anordnung zur Messung kleinster Lichtintensitäten **63**, 576.
Rao, A. S. und Narayan, A. L. Notiz über den Bau des Pb IV-Spektrums **61**, 149.
Raschevsky, N. v. Zur Thermodynamik von Systemen mit mehreren Gleichgewichten. II. **61**, 511.
— Bemerkung zur Ionentheorie der Nervenreizung **63**, 660.
— Über eine für die Biophysik interessante Art von Hysterese **63**, 666.
— Über durch physikalische Struktur hervorgerufene Kettenreaktionen **64**, 556.
Raschevsky, N. v. Sind Resonanzerscheinungen bei physikalisch-chemischen Periodizitäten möglich? **65**, 270.
Rasetti, F. Über die Rotations-Ramanspektren von Stickstoff und Sauerstoff **61**, 598.
Rasmussen, Ebbe. Das Bogenspektrum der Radiumemanation **62**, 494.
Rausch v. Traubenberg, H. s. Gebauer, R. **62**, 289.
Rawlins, F. I. G. Berichtigung **62**, 288.
Reichenbächer, Ernst. Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie. II. **61**, 490.
— Die Eichinvarianz in der Wellengleichnng **62**, 412.
— Die Weltfunktion in dem vereinigten Wirkungsintegral der Gravitation, Elektrizität und Materie. I. **65**, 564.
Reichenheim, O. s. Finkelnburg, W. **61**, 782.
Rekveld, J. s. Ornstein, L. S. **61**, 593; **65**, 719.
Riezler, Wolfgang s. Rinne, Friedrich **63**, 752.
Rinne, Friedrich und Riezler, Wolfgang. Über die Plastizität von Steinsalz, Bromsilber und Silberjodid bei wechselnden Temperaturen **63**, 752.
Rompe, R. Beiträge zur Analyse des S_2-Spektrums **65**, 404.
Rosen, B. s. Kallmann, H. **61**, 61, 332; **64**, 806.
Rosenfeld, L. Bemerkung über die Invarianz der kanonischen Vertauschungsrelationen **63**, 574.
— Über die Gravitationswirkungen des Lichtes **65**, 589.
Rubinowicz, A. Zeemaneffekt der Quadrupollinien **61**, 338.
— Über Intensitäten und Summenregeln in normalen Quadrupolmultipletts **65**, 662.
Ruhemann, Martin. Ein kleiner Apparat zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen **65**, 67.
Rumer, Georg. Zur Wellentheorie des Lichtquants **65**, 244.
Runge, I. Der Energietransport im Dunkelraum der Glimmentladung **61**, 174.

Runge, I. und Sewig, R. Über den inneren Photoeffekt in kristallinen Halbleitern **62**, 726.
Rupp, E. Über eine unsymmetrische Winkelverteilung zweifach reflektierter Elektronen **61**, 158.
– Über das innere Gitterpotential von natürlichem und gelbem Natriumchlorid **61**, 587.
Rusterholz, Alexander A. Über den Einfluß der Absorption bei Debye-Scherrer-Aufnahmen **63**, 1.
— Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Kupfer und Silber **65**, 226.
Sachs, G. s. Ageew, N. **63**, 293.
— s. Kurdjumow, G. **62**, 592; **64**, 325.
— s. Ohshima, K. **63**, 210.
— und Weerts, J. Zugversuche an Gold-Silberkristallen **62**, 473.
— — Elastizitätsmessungen mit Röntgenstrahlen **64**, 344.
Sambursky, S. Bemerkungen zur Fermischen Intensitätsformel für die Hauptseriendubletts der Alkalien **61**, 660.
Samuel, R. s. Lessheim, H. **62**, 208.
Sandström, Arne. Röntgenspektroskopische Messungen der L-Absorption der Elemente 74 Wolfram bis 92 Uran **65**, 632.
Sauerwald, F., Schmidt, B. und Dienenthal, H. Über das Verhalten von Einkristallen in den Sprödigkeitsbereichen von α-Eisen und α-Messing **61**, 153.
Sauter, Fritz. Lösung der Diracschen Gleichungen ohne Spezialisierung der Diracschen Operatoren **63**, 803; **64**, 295.
Savostianowa, M. Über die kolloidale Natur der färbenden Substanz im verfärbten Steinsalz **64**, 262.
Schaefer, Clemens u. Bormuth, Carl. Das ultrarote Absorptionsspektrum des Natriumnitrats **62**, 508.
—, Matossi, Frank und Aderhold, Hubert. Untersuchung über den Ramaneffekt an Kristallen **65**, 289.
— — — Die Polarisation der Ramanstrahlung in Kristallen **65**, 319.
—, H. Über die Feldverteilung in hochisolierenden und schwach leitenden Transformatorenölen bei hoher Gleichspannung **62**, 585.
Schaffernicht, W. Die optischen Anregungsfunktionen der Quecksilberlinien **62**, 106.
Schlivitch, S. s. Pringsheim, Peter **61**, 297.
Schmid, E. s. Boas, W. **61**, 767.
— s. Fahrenhorst, W. **64**, 845.
— und Vaupel, O. Versuche an bewässerten Steinsalzkristallen **62**, 311.
—, R. Über die NO-δ-Banden **64**, 279.
— (Zugleich Messungsergebnisse aus den Dissertationen von D. v. Farkas und Theodora König.) Neuere Untersuchungen über die NO-β- und -γ-Banden **64**, 84.
— (unter Mitwirkung von T. v. Neugebauer, D. v. Farkas und Charlotte Barabás). Die Gültigkeit der Hill- und van Vleckschen Intensitätsformeln für die NO-γ-Banden **65**, 541.
Schmidt, B. s. Sauerwald, F. **61**, 153.
—, Harry. Zur Dynamik der Saiten und Seile. Vierte Mitteilung: Allgemeine Theorie der erzwungenen Schwingungen unter besonderer Berücksichtigung beweglicher Belastungen. **62**, 696.
— Zur Theorie der erzwungenen Transversalschwingungen homogener Stäbe konstanten Querschnitts **64**, 411.
Schmolke, H. Über die thermodynamische Untersuchung von unterkühlten Phasen **64**, 714.
Schnettler, Otto. Über die Beeinflussung der selektiven Reflexion der Quecksilberresonanzlinie durch Fremdgase **65**, 55.
Schocken, Klaus. Über die Ionisation von Gasen durch kurzwellige Röntgenstrahlen **64**, 458.
Schotzky, K. F. Bemerkung zur Arbeit von M. Siegbahn und T. Magnusson: „Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. I." **63**, 864.
Schütz, Wilhelm. Intensität und natürliche Breite des blauen Cäsiumdubletts. I. **64**, 682.
Schütz-Mensing, Lucy. Zur Theorie der Kopplungsverbreiterung von Spektrallinien **61**, 655.

Schulze, A. s. Steinwehr, H. v. **63**, 815.
Schweitzer, H. s. Kopfermann, H. **61**, 87.
Seemann, H. Ein neuer Röntgenspektrograph mit absoluter Nullpunktsbestimmung ohne Teilkreis und das Nullpunktsverfahren nach Cornu **61**, 416.
—, H. J. Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums. (Bemerkung zur gleichlautenden Abhandlung von F. Lauster.) **61**, 576.
— Die elektrische Leitfähigkeit der Cu_3Au-Legierungen mit und ohne Überstruktur in tiefer Temperatur **62**, 824.
Sewig, R. s. Runge, I. **62**, 726.
Sexl, Theodor. Über den von E. G. Richardson entdeckten „Annulareffekt" **61**, 349.
Siegbahn, Manne und Magnusson, T. Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. I. **62**, 435.
Skobelzyn, D. Die Richtungsverteilung der von gestreuten γ-Strahlen erzeugten Rückstoßstrahlen **65**, 773.
Skutta, Theodor. Über die elektrische Leitfähigkeit von Stahl und Nickel bei hohen Gasdrucken **65**, 385.
Smakula, Alexander. Über die Verfärbung der Alkalihalogenidkristalle durch ultraviolettes Licht **63**, 762.
Söderman, Martin. Die Struktur der K-Strahlung im ultraweichen Röntgengebiet **65**, 656.
Sokolow, W. A. Kompensationselektrometer für radioaktive Messungen in radioinfizierten Gebäuden **63**, 318.
Specht, Werner s. Coehn, Alfred **62**, 1.
Spiller, E. Messung des Reflexionsvermögens von glühendem Wolfram im ultravioletten Teil des Spektrums **64**, 39.
Sponer, H. s. Cordes, H. **63**, 334.
Stahel, Ernst. Über den Ursprung der weitreichenden α-Strahlen des Th C **63**, 149.
Starodubrowsky, P. Berechnung der Affinität des Wasserstoffatoms zum Elektron **65**, 806.
Steenbeck, M. Ein Beitrag zum Verhalten kurzer Wechselstromlichtbogen während des Stromnulldurchganges **65**, 88.
Steinke, E. Über Schwankungen und Barometereffekt der kosmischen Ultrastrahlung im Meeresniveau **64**, 48.
Steinwehr, H. v. und Schulze, A. Über die Natur des explosiblen Antimons **63**, 815.
Stenvinkel, G. Zur Deutung einiger Prädissoziationserscheinungen in Bandenspektren **62**, 201.
Stern, O. s. Estermann, I. **61**, 95.
Sternberg, W. Anwendung der Integralgleichungen auf Beugung und Eigenschwingungen in der elektromagnetischen Lichttheorie **64**, 638.
Sticker, Bernhard. Temperaturen von Riesen- und Zwergsternen **61**, 557.
Stierstadt, O. Zur Frage der Widerstandsänderung von reinstem Elektrolyteisen in longitudinalen Magnetfeldern **65**, 575.
Strohhäcker, I. Bestimmung der adsorbierten Gashaut an Metalloberflächen durch Wägung **64**, 248.
Stuart, H. A. Über den Kerreffekt an Gasen und Dämpfen. II. Temperaturabhängigkeit und Ergebnisse für eine Reihe von organischen Molekülen **63**, 533.
Susich, G. v. s. Mark, H. **65**, 253.
Swings, P. Über das Resonanzspektrum des Schwefeldampfes **61**, 681.
Tamm, Ig. Über die Wechselwirkung der freien Elektronen mit der Strahlung nach der Diracschen Theorie des Elektrons und nach der Quantenelektrodynamik **62**, 545.
— Eine Bemerkung zur Diracschen Theorie der Lichtzerstreuung und Dispersion **65**, 705.
Teichmann, Horst. Über eine an Kupfer—Kupferoxydulzellen beobachtete Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Effekts **65**, 709.
— s. Fleischer, R. **61**, 227.
Teller, Eduard. Über das Wasserstoffmolekülion **61**, 458.
— Bemerkung zur Theorie des Ferromagnetismus **62**, 102.
Teves, M. C. s. Boer, J. H. de **65**, 489.
Thibaud, Jean und Trillat, Jean J. Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und verschiedenen Sub-

stanzen. — Einfluß der Filterung der Bremsstrahlung. — Absorptionskoeffizienten von flüssigen Fettsäuren **61**, 816.
Thomä, Manfred. Über die an gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen auftretenden Dampfdruckänderungen **64**, 224.
Tornier, Erhard. Eine neue Grundlegung der Wahrscheinlichkeitsrechnung **63**, 697.
Trillat, J. J. Untersuchungen über die Struktur organischer Flüssigkeiten im Innern und an der Oberfläche **64**, 191.
— s. Thibaud, Jean **61**, 816.
Trumpy, B. Die Anzahl der Dispersionselektronen im Natrium- und Lithiumdampf **61**, 54.
— Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle **62**, 806; **64**, 777.
Turner, A. F. s. Czerny, M. **61**, 792.
—, Louis A. Die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz und ihr Zusammenhang mit Prädissoziationserscheinungen **65**, 464.
— Über die Anregung von Jodfluoreszenz mit monochromatischem Licht **65**, 480.
Undheim, Bjarne s. Hylleraas, Egil A. **65**, 759.
Valentiner, S. Bemerkung zu meiner Arbeit: „Über die Löslichkeit der Edelgase in Wasser" **61**, 563.
Vaupel, O. s. Schmid, E. **62**, 311.
Veenemans, C. F. s. Penning, F. M. **62**, 746.
Vegard, L. Struktur und Leuchtfähigkeit von festem Kohlenoxyd **61**, 185.
Vermeulen, D. s. Ornstein, L. S. **64**, 657.
Visser, G. H. Notiz zur optischen Dissoziation des Cäsiumjodids **63**, 402.
Vrkljan, V. S. Zur Frage der Abnahme der Lichtgeschwindigkeit **63**, 688.
— Beitrag zu der Liouvilleschen und der Stückelschen Integration mechanischer Probleme **65**, 280.
Waetzmann, E. s. Müller, Hans **62**, 167.
Waller, I. Die Streuung von Strahlung durch gebundene und freie Elektronen nach der Diracschen relativistischen Mechanik **61**, 837.
— Bemerkungen über die Rolle der Eigenenergie des Elektrons in der Quantentheorie der Strahlung **62**, 673.
Walther, Alexander s. Inge, Lydia **64**, 830.
—, Anton s. Hochberg, Boris **64**, 392.
Wataghin, G. Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie **65**, 285.
Weber, R. s. Graffunder, W. **65**, 723.
Weerts, J. s. Sachs, G. **62**, 473; **64**, 344.
Weil, Klara. Über Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Platin bei Entgasung im Hochvakuum und nachfolgender Beladung mit Wasserstoff **64**, 237.
Weisskopf, V. und Wigner, E. Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie **63**, 54.
— — Über die natürliche Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oszillators **65**, 18.
Weizel, W. Über doppelte Rotationstermfolgen von Singulett-Σ-Termen **61**, 602.
— Molekülzustände des Wasserstoffs mit zwei angeregten Elektronen **65**, 456.
Whyte, L. L. Über die Eigenschaften einer einheitlichen physikalischen Theorie. II. Maßstäbe, Uhren und eine mögliche Alternative zur Vierkoordinatenbeschreibung **61**, 274.
Wigner, E. s. Weisskopf, V. **63**, 54; **65**, 18.
Wilberg, Liselotte. Das Verhalten der Kernschwingungsbanden des Ammoniumradikals im Umlagerungsgebiet **64**, 304.
Winkler, Martin. Über die elektrische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz **64**, 799.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Das elektromagnetische Feld von Lichtquanten **62**, 394.
— Über den Zusammenhang zwischen der emittierten Energie und dem inneren elektrischen und magnetischen Felde der emittierenden Materie **62**, 682.
— Die Diracschen und die Maxwellschen Differentialgleichungen **63**, 713.
Wolf, A. Theorie des quadratischen Starkeffektes von Dubletts und Tripletts **61**, 619.

Wolff, Hans Th. Zur Frage nach der Existenz einer Abkling- oder Verweilzeit bei der Lichtemission **65**, 730.

Wolfke, M. Bemerkung zu „Statistische Deutung zur Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes" von R. C. Majumdar und D. S. Kothari in Allahabad **61**, 725.

Wolfsohn, Günther. Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. II. Die Dispersion von Quecksilberdampf zwischen 7500 und 2650 Å **63**, 634.

— s. Ladenburg, Rudolf **63**, 616; **65**, 207.

Wurm, K. s. Mecke, R. **61**, 37.

Zahradníček, Josef. Messung der Aktivität der Radiumemanation mittels der Drehwaage **61**, 719.

Zahradníček, Josef. Das Zweikörperproblem vom Standpunkt der speziellen Relativitätstheorie **62**, 687.

— Eine Bemerkung zu der elementaren Theorie des Zeemaneffektes **62**, 694.

— Zur Metallreflexion **65**, 814.

Zaycoff, Raschco. Das relativistische Elektron **61**, 395.

Zehnder, L. Welche Folgerungen müssen die klassische Physik und die Chemie aus dem Prinzip größter Einfachheit ihrer Grundlagen ziehen? **63**, 706.

Zener, Clarence s. Guillemin jr., Victor **61**, 199.

Zuber, K. Das Funkenpotential reiner Gase bei kleinen Drucken **61**, 750.